

I. *Fortgesetzte Untersuchungen über den Nebenstrom der elektrischen Batterie;*
von Peter Rieffs.

Wenn dem Schließungsdrahte der elektrischen Batterie ein Leiter nahe steht, so findet in diesem während der Dauer der Entladung eine Elektrizitätserregung statt, die in einer bestimmten Richtung fortschreitet, und, wenn der Leiter in sich geschlossen ist, im Verfolge dieser Richtung wieder verschwindet. Diese Elektrizitätsbewegung, bei der wir der Einfachheit wegen nur eine Elektrizitätsart in's Auge fassen, bildet den *Nebenstrom* der Batterie; derselbe wird an verschiedenen Wirkungen erkannt, die ein von ihm durchflossener Draht äußert. Der Magnetismus, den der Draht einer quergelegten Stahlnadel ertheilt, zeigt, daß der Nebenstrom mit dem Entladungsstrome selbst gleiche Richtung hat ¹⁾, und aus der Erwärmung, die der Draht erfährt, läßt sich auf verschiedene andere Eigenschaften des Nebenstromes schließen. So habe ich daraus gefolgert (Poggend. Annal. Bd. XXXXVII S. 65): daß die Quantität der Elektrizität im Nebenstrom proportional ist der in der Batterie angehäuften Elektrizitätsmenge und der Länge des Nebendrahtes, der von dem Schließungsdrahte der Batterie eine Einwirkung erfährt, daß dieselbe ferner desto geringer ausfällt, je mehr der erregte Theil des Nebendrahtes von der Richtung des Hauptdrahtes abweicht. Die Entladungs-

1) Diese Erfahrung ist von Henry in New-Jersey in Nord-Amerika einige Monate früher, als von mir, gemacht worden. Auf einige der übrigen Versuche Henry's über den Nebenstrom werde ich unten zurückkommen.

zeit des Nebenstromes, worunter ein bestimmter algebraischer Ausdruck, von dem die Erwärmung abhängt, zu verstehen ist, erwies sich proportional der Entladungszeit des Hauptstromes; sie wurde verändert als die Batterie oder ihre Ladung oder die Leitung des Hauptdrahtes eine Aenderung erlitt. Dafs dieselbe ausserdem in bestimmter Weise abhängig ist von der Leitung, die der Nebendraht selbst der Elektrizität gewährt, ist für sich klar.

Diese Erfahrungen, die ich in dem Folgenden zu vermehren suchen werde, gewinnen dadurch ein erhöhtes Interesse, dafs sie sich unverkennbar den so merkwürdigen Erscheinungen der galvanischen und magnetischen Induction anschliessen; aber die Aehnlichkeit darf uns nicht verführen, eine vollkommene Gleichheit zwischen den Erscheinungen so verschiedenen Ursprungs vorauszusetzen und von vorn herein eine auf dem einen Gebiete gemachte Erfahrung auf das verwandte Gebiet zu übertragen. Es würden hierdurch erweislich in vielen Fällen grofse Irrthümer entstehen, welche den Fortschritt der Wissenschaft nothwendig hemmen müfsten. Man darf zudem nicht übersehen, dafs bisher die Volta-Induction und Magneto-Induction nur in ihren magnetischen und physiologischen Wirkungen studirt wurden, während ich die Induction durch Reibungselektricität vorzugsweise nach der Seite der Wärmeerregung bearbeitet habe, welche dieselbe in einem guten Leiter erzeugt. Diese verschiedene Untersuchungsweise hat mich selbst davon abgehalten, *nach* gemachter Erfahrung auf eine ähnliche, in dem andern Gebiete bereits gewonnene hinzuweisen, und ich werde daher, wie ich bisher gethan, die Darstellung frei halten von der Aufführung hypothetisch analoger Erscheinungen, wenngleich diese mich bei der Anstellung der Versuche geleitet hatten ¹⁾.

1) Ich kann in dieser Beziehung nur die Arbeiten Faraday's und Henry's anführen, da sie die einzigen mir bekannten sind, welche

1) Wirkung des Hauptdrahtes auf verschiedene Nebendrähte.

Auf einen ebenen Tisch wurden vier verticale Glasstäbchen in der Form eines sehr schmalen Trapez unverrückbar befestigt. Die langen Seiten der Figur maassen ungefähr 26 Zoll, und wurden durch zwei Metalldrähte gebildet, die mittelst in den Tisch eingelassener Holzwirbel festgespannt waren, unten auf zwei horizontalen Glasröhren auflagen und seitlich gegen die dem Beobachter zugewandten Seiten der Glasstäbe drückten. Der eine dieser Drähte (der Hauptdraht) bestand aus Kupfer 0",55 dick, und wurde unveränderlich in den Schließungsbogen der Batterie eingeschaltet, der, wie in früheren Versuchen, aus dem Entladungsapparat, einem Henley'schen Auslader, dessen Arme durch ein kurzes Kupferblech verbunden waren, und einem Kupferstreifen bestand, welcher letzterer in beständiger metallischer Verbindung mit dem Zinkdache des Hauses blieb, und ausserdem durch einen Kupferdraht mit der äusseren Belegung der Batterie communicirte. Der zweite auf dem Tische ausgespannte Draht (der Nebendraht) war nicht immer derselbe, da er aber an bestimmten verticalen Kan ten der beiden Glasstäbe anlag, so blieb der Zwischenraum zwischen ihm und dem Hauptdrahte stets genau gleich. Dieser Zwischenraum war an allen Stellen nahe gleich, und betrug im Mittel 0,58 einer Linie. Die Enden des Nebendrahtes wurden mittelst anderer Drähte

über reine galvanische Induction handeln. Die Arbeiten Anderer, welche Volta-Induction und Magneto-Induction zugleich anwenden, bieten nur lockere Anhaltspunkte zur Vergleichung mit der Induction durch Reibungselektricität. Die Versuche Faraday's finden sich in den *Experimental researches* zerstreut, die Henry's in einer Abhandlung (*Transact. of the amer. phil. Soc. T. VI p. 17*; Sturgeon, *Ann. of Electr. IV p. 281*. Poggend. Ann. Ergänzung, Bd. I. S. 282), welche im letzten Abschnitte auch die Induction durch Reibungselektricität behandelt.

mit den Ansätzen meines kleineren Luft-Thermometers (Annal. Bd. XXXV S. 7) verbunden, in dem sich bei allen Versuchen ein Platindraht (138" lang, 0",023 rad.) befand. Alle Drahtverbindungen wurden durch die von Poggendorff angegebenen Klemmen (diese Annalen, Bd. XXXIX S. 39) bewerkstelligt. Wir betrachten nun die Erwärmung des Platindrahts im Thermometer, oder vielmehr die ihr proportionale Anzeige des Thermometers, für die Einheit der Ladung der Batterie, welche aus einer Anzahl von Beobachtungen abgeleitet wird, die mit verschiedener Elektricitätsmenge und Flaschenzahl ange stellt waren. Die Flaschenzahl ist in den Tabellen mit s , die Elektricitätsmenge mit q bezeichnet; zur Messung der letzteren wurden die Kugeln der kleinen Maafsflasche $\frac{1}{2}$ Linie von einander entfernt.

Ich befestigte hinter einander zwei Kupferdrähte von 0",55 Dicke und einen 0",17 dicken Kupferdraht, und schloß diese Verbindung durch den Platindraht des Thermometers, dessen Erwärmung gesucht wurde in zwei Beobachtungsreihen, in welchen entweder der dicke oder der dünne Draht, mit den Wirbeln auf dem Tische festge spannt, die Einwirkung des constanten Hauptdrahtes erfuhr.

Flaschenzahl s .	Elektr. Menge q .	Erregter Theil des Nebendrahtes.	
		Kupfer 0",55 dick. Anzeige Θ d. Therm.	Kupfer 0",17 dick Θ .
4	12	4,7	6,5
	14	6,8	7,8
	16	9,0	9,8
5	14	5,3	6,3
	16	6,8	8,5
	18	8,7	10,3
		$\Theta = 0,135 \frac{q^2}{s}$	$\Theta = 0,163 \frac{q^2}{s}$

Es ist hier eine constant bleibende Nebenschließung, von welcher zwei verschiedene Theile in derselben Lage der

Einwirkung des Schließungsdrahtes der elektrischen Batterie ausgesetzt wurden. Die grössere Erwärmung in dem einen Falle deutet unzweifelhaft auf eine stärkere Erregung, und es folgt daher, dass von zwei Drähten, die dem Schließungsdraht ausgesetzt und durch denselben Zwischenraum von ihm getrennt sind, der *dünnere* die *stärkere* elektrische Erregung erfährt. Diefs Resultat, obgleich bei näherer Betrachtung nicht auffallend, muss dennoch besonders hervorgehoben werden, da in neuerer Zeit gewisse theoretische Vorstellungen dazu verleitet haben, bei elektrischer Einwirkung nur die Dicke des Isolators zu betrachten; der die beiden Leiter trennt ¹⁾).

Indem bei den mitgetheilten Versuchen die untersuchten Drähte gegen dieselben verticalen Stützen drückten, haben sich ihre Massen keinesweges in derselben Entfernung von der Masse des Hauptdrahtes befunden. Denkt man sich die Massen der Drähte in ihren Axen vereinigt, so ergibt sich durch eine leichte Rechnung aus oben angeführten Daten ²⁾, dass bei Anwendung des dicken Drahtes der Nebenstrom erregt wurde in der Entfernung 1",13 vom Hauptdrahte, bei dem dünnen Drahte hingegen in der Entfernung 0",959, wodurch die stärkere Erregung im letzten Falle erklärt ist. Da die beobachteten Erwärmungen sehr nahe im Verhältnisse der reciproken Entfernungen der Drähte stehen, so folgt un-

1) So sucht z. B. der unermüdliche Experimentator Snow Harris allgemein gültige Zahlenverhältnisse zwischen der Wirkung eines statisch elektrisirten Leiters auf einen neutralen und der Entfernung der *nächsten* Flächen der Leiter. (*Phil. Transact. f. 1834.*) Vor solchen Fehlgriffen hätten Coulomb's und Poisson's Arbeiten bewahren müssen.

2) Da nämlich die Drähte auf einer horizontalen Ebene auflagen, so ist, wenn m den Zwischenraum, r den Halbmesser des Hauptdrahtes, r_1 den des Nebendrahtes bezeichnet, die Axenentfernung der Drähte $\sqrt{m^2 + 2r(m+r) + 2r_1(m+r_1)}$ oder, da überall $m = 0,58$, $r = 0,275$, gleich $\sqrt{0,80665 + 2r_1(0,58 + r_1)}$.

mittelbar, daß die Leitung, welche der Nebendraht der Elektrizität gewährt, von keinem Einfluß auf die Erregung ist, die derselbe vom Hauptdrahte erfuhr. Um mich von diesem Satze direct zu überzeugen, verband ich hinter einander einen Kupferdraht 0^{mm},55 dick, einen Stahldraht (Klaviersaite) 0^{mm},29 dick, und einen Kupferdraht 0,29 dick, und schloß diese Verbindung durch den Platindraht des Thermometers. Jeder der genannten Drähte wurde, mit den Wirbeln festgespannt, einzeln der Einwirkung des Hauptdrahtes ausgesetzt.

Flaschen- zahl s.	Elektricitäts- menge q.	Erregter Theil des Nebendrahtes.		
		Kupfer 0,55 dick Erw. Θ d. Therm.	Eisen 0,29 dick Θ .	Kupf. 0,29 dick. Θ .
4	15	3,8	4,4	4,7
	20	6,7	7,1	8,0
	25	10,0	10,8	11,0
5	20	5,8	6,5	6,3
	25	8,4	9,6	9,1
	30	10,8	13,0	12,1
		$\Theta = 0,068 \frac{q^2}{s}$	$\Theta = 0,075 \frac{q^2}{s}$	$\Theta = 0,075 \frac{q^2}{s}$

Die Drähte derselben Dicke aus Kupfer und Eisen erfuhren, trotz ihres großen Leitungs-Unterschiedes, dieselbe Einwirkung von dem Hauptdrahte, während in dem dickeren Kupferdrahte eine geringere Elektrizitätserregung stattfand. Die Axenentfernung des dicken Drahtes vom Hauptdrahte war 1^{mm},13, die dünnen Drähte 1,008, welches Verhältniß in den beobachteten Erwärmungen wiederum deutlich hervortritt.

Es folgt aus diesen Versuchen:

Die Elektrizitätserregung, welche in einem dem Schließungsdrahte der Batterie parallelen Nebendrahte stattfindet, ist abhängig von der Axenentfernung beider Drähte und unabhängig von der Leitung, die der Nebendraht der Elektrizität gewährt.

2) Abnahme des Nebenstromes nach der Entfernung vom Hauptdrahte.

Der durch Einwirkung der so eben angewandten Drahtlängen erregte Nebenstrom wird sehr gering, wenn die Entfernung der Drähte vergrößert wird; ich mußte daher, um die Beobachtungen nicht zu unsicher zu machen, bei der folgenden Untersuchung bedeutend längere Drähte anwenden. Zwei Kupferdrähte 0",55 dick, wurden auf dem Boden des Zimmers in einer Länge von 10' 6" über Glasröhren parallel neben einander ausgespannt. Die Entfernung der Drähte, an allen Stellen nahe dieselbe, wurde bei jeder Versuchsreihe aus 8 Messungen mit dem Stangenzirkel bestimmt. Der eine dieser Drähte wurde durch 6 Fuß lange Kupferdrähte in den Schließungsbogen der Batterie eingeschaltet, die Enden des andern wurden durch ähnliche Drähte mit dem Platindraht des Thermometers verbunden. Die folgende Tabelle giebt die Erwärmungen, welche bei verschiedener Axenentfernung der beiden parallelen Drähte stattfanden.

Flaschen- zahl. s.	El. Menge q.	Entfernung der Axen der beiden Drähte.					
		2",71. Erw. Od. Therm.	6,75 Θ.	11,24 Θ.	16,01 Θ.	19,61 Θ.	23,87 Θ.
3	10	7,2	4,7				
	12	9,5	6,8	6,0	4,0		
	14	14,0	9,2	8,0	5,5	4,2	
	16			9,3	6,2	5,6	4,8
	18					7,4	5,7
	20						7,0
4	12	8	5,3				
	14	10,9	6,7	6,5	4,0		
	16	14,2	9,7	7,4	5,3	4,3	
	18			9,5	6,2	5,2	4,7
	20					6,7	5,2
	22						6,3
5	14	8,4	5,8				
	16	11,5	7,6	6,0	4,4		
	18	13,4	10,0	8,0	5,2	4,5	
	20			9,0	6,4	5,2	4,2
	22					6,4	5,5
	24						6,5
		$\Theta = 0,21 \frac{q^2}{s}$	0,145	0,119	0,081	0,066	0,054

Werden die Erwärmungen für die Einheit der Ladung, welche die letzte Horizontalreihe zeigt, mit den respectiven Axenentfernungen der beiden Drähte multiplicirt, so erhält man die Reihe 0,5691 0,9831 1,3375 1,297 1,294 1,289. Die vier letzten Werthe sind nahe constant, und zeigen, daß die Erwärmung im einfachen umgekehrten Verhältniß zu der Axenentfernung des Nebendrahts vom Hauptdrahte steht. Berechnet man nämlich nach diesem Verhältniß und der Mittelzahl der vier letzten Werthe die einzelnen Erwärmungen, so erhält man:

Entfernung der Drähte.	Erwärmung im Nebendrahte.	
	Beobachtet.	Berechnet.
11",24	0,119	0,1160
16 ,01	0,081	0,0814
19 ,61	0,066	0,0665
23 ,87	0,054	0,0546

in genügender Uebereinstimmung. Diese Reihe darf indefs nach der Seite der abnehmenden Entfernung der Drähte nicht viel weiter fortgesetzt werden. Bringt man nämlich die Drähte in größere Nähe, so nehmen die Erwärmungen in einem geringeren Verhältnisse zu, als die Entfernungen abnehmen, wie sich dieß in den beiden ersten Beobachtungsreihen zeigt. Nach der obigen Berechnung müßten bei Entfernung der Drähte von 6",78 und 2,71 die Erwärmungen 0,19 und 0,48 seyn, statt welcher 0,145 und 0,21 gefunden wurden, welche Werthe auch unter sich ein geringeres Verhältniß haben, als die zu ihnen gehörigen reciproken Entfernungen der Drähte. Dieß deutet darauf, daß bei geringen Entfernungen die Masse jedes Drahtes, worunter hier immer die Summe der elektrisch erregbaren Theile des Drahtes zu verstehen ist, nicht mehr in der Axe desselben concentrirt gedacht werden darf. Die Versuche des vorigen Abschnitts haben jedoch gezeigt, daß die Erwärmungen sehr nahe im umgekehrten Verhältniß auch zu sehr geringen Axen-

entfernungen stehen (1 Linie und weniger), wenn die Entfernungen nicht durch Verrückung der Drähte, sondern durch Veränderung des Querschnitts des einen Drahts geändert werden. Ich kehrte zu dem dort gebrauchten Apparat zurück, und änderte die Axenentfernung der Drähte durch Verrückung derselben, fand aber durchaus dasselbe Resultat, das die langen Drähte gegeben hatten, in grosser Nähe nämlich eine geringere Zunahme der Erwärmung, als nach dem Verhältniß der verminderten Entfernung hätte stattfinden sollen ¹⁾. Ich habe auf diesen merkwürdigen Unterschied in der elektrischen Stromerregung durch Vertheilung aufmerksam machen wollen, dessen Grund nur in einer, hier sehr schwierigen, Anwendung der Analysis ermittelt werden kann. Für die experimentelle Elektrizitätslehre genügt es, den Satz über die Stromerregung nach der Entfernung so zu beschränken:

Der von dem gerade ausgespannten Schliessungsdrahte der Batterie in einem parallelen Nebendrahte erregte Strom nimmt, wenn man von einer nicht zu geringen Entfernung der Drähte ausgeht, in eben dem Verhältnisse ab, in welchem die Axenentfernung der Drähte zunimmt.

Um einigermassen bedeutende Erwärmungen durch den Nebenstrom zu erlangen, muß man, wie wir gesehen haben, mit grossen Drahtlängen operiren, deren Handhabung, wenn sie gerade ausgespannt sind, sehr unbequem ist. Es ist daher, wo man nur die Erregung eines intensiven Nebenstromes beabsichtigt, bei weitem vorzuziehen, die Drähte in flache Spiralen aufzuwinden. In einer, aus drei aufgeleimten Dicken bestehenden Holzscheibe von 6 Zoll Durchmesser wurden 14 concentrische Kreise eingeschnitten und zu einer spiralförmigen

1) Es war als Nebendraht der Kupferdraht, 0^{''},55 dick, angewandt, der durch gleich dicke Drähte mit dem Thermometer verbunden war. Den Axenentfernungen vom Hauptdrahte 1^{''},41 und 1^{''},95 entsprachen die Erwärmungen 0,19 und 0,17.

Figur vereinigt, indem je zwei auf einanderfolgende Kreise durch einen gekrümmten Einschnitt verbunden wurden. Der größte Kreis hatte 5" 9" Durchmesser, und jeder folgende näherte sich dem Mittelpunkte um $1\frac{1}{2}$ Linie. Nachdem die Scheibe einen dünnen Ueberzug von schwarzem Pech erhalten hatte, wurde ein Kupferdraht, 13' lang, 0',55 dick, durch ein Loch am Rande der Scheibe gesteckt und so genau als möglich in die Vertiefungen gelegt, daselbst aber von Zeit zu Zeit durch Auflegen einer heißen Metallplatte befestigt. Das freie Ende des Drahtes ging im Mittelpunkt der Scheibe durch das Holz hindurch. Der Zwischenraum zwischen den Drahtringen wurde mit Pech ausgefüllt und eine schwere erwärmte Metallplatte auf die Scheibe gelegt, wodurch die Drahtspirale fast ganz eben hergestellt werden konnte. Diese Spirale wurde nun, mit Kohle geschwärzt, auf eine zweite Holzscheibe abgedrückt, um die Zeichnung zur zweiten Drahtspirale zu erlangen, die der ersten möglich entsprechen muß. — Stellt man diese beiden Spiralscheiben, nachdem sie mit Glasfüßen versehen worden, gegen einander gewandt auf ein Bett, befestigt den einen Fuß unverrückbar, und läßt den andern auf einem Schlitten gehen, der die parallele meßbare Entfernung der beiden Scheiben erlaubt, so hat man ein einfaches, leicht zu handhabendes Instrument, welches auch bei geringer Ladung der Batterie einen sehr intensiven Nebenstrom giebt. Man sieht nämlich, daß, wenn bei den geraden Drähten jedes Theilchen des Hauptdrahtes nur auf ein kurzes Stück des Nebendrahtes wirkt, bei den Spiralscheiben sich diese Wirkung auf einen großen Theil der übereinanderstehenden Windungen der Nebenspirale erstreckt. Ich verband die an der Rückseite der feststehenden Spirale (Hauptspirale) hervortretenden Drahtenden (zusammen 4" lang) durch kurze Drähte mit den übrigen Theilen des Schließungsbogens; die Enden der auf dem Schlitten befindlichen Spiralscheibe (Nebenspirale) wurden

durch 2' lange Kupferdrähte verlängert, und diese entweder direct oder durch ein eigens zu nennendes Zwischenstück mit einander verbunden. Haupt- und Nebenspirale standen ungefähr 4 Fufs von den ersten Flaschen der Batterie, 7' von der Elektrisirmaschine entfernt. Um zu zeigen, dafs in dieser Entfernung weder die Elektricität der Batterie noch die der Maschine eine directe Einwirkung auf die Nebenspirale ausübt, wurde die letztere, als sie $2\frac{1}{2}''$ von der Hauptspirale entfernt stand, durch zwei 7' lange Drähte mit der Kugel eines Elektrometers (mit trockner Säule nach Fechner's Einrichtung) verbunden. Das Goldblatt, das zwischen den beiden $11''$ von einander entfernten Polplatten der Säule hing, blieb unbewegt während der Ladung der Batterie; bei der Entladung derselben (es waren vier Flaschen und die Elektricitätsmenge 15 angewandt) zuckte es ein wenig gegen die Seite der positiven Polplatte, und kam sogleich wieder zur Ruhe. Dasselbe geschah als dicht neben dem Elektrometer die Drahtverbindung desselben mit der Nebenspirale durch einen kleinen Zwischenraum unterbrochen war, in dem bei der Entladung ein Funke übersprang.

Der Strom, der von der Hauptspirale in der Nebenspirale erregt wird, ist desto schwächer, je weiter die Spiralen von einander entfernt stehen, aber man sieht sogleich, dafs zwischen der Stärke des Stroms und der Entfernung der Spiralen kein einfaches Verhältnifs stattfinden kann. Betrachtet man nämlich ein (von oben gesehenes) convexes Stück der Hauptspirale, so wird dieß bei der Entladung der Batterie in dem convexen Theile des ihm nächsten Drahringes der Nebenspirale eine gewisse Elektricitätsmenge nach einer Richtung in Bewegung bringen, zugleich aber auch eine geringere Menge in dem entfernteren concaven Theile desselben Drahringes. Diese beiden Elektricitätsbewegungen, nach derselben Richtung erregt, laufen in der Nebenspirale entge-

gengesetzt, und werden sich daher zum Theil aufheben; was also als Nebenstrom zu Stande kommt und durch die Erwärmung gemessen wird, ist die Differenz zweier Ströme, von welchen jeder mit der Entfernung der Spiralen von einander in verschiedenem Maasse abnimmt. Ich habe, um einen Anhaltspunkt für spätere Versuche zu erhalten, den Gang der Abnahme des Stroms untersucht, theile aber nur die abgeleiteten Erwärmungen für die Einheit der Ladung mit, da die Beobachtungen selbst, bei der nicht geometrischen Figur der Spiralen, kein weiteres Interesse darbieten. — Als die freien Enden der Nebenspirale durch den Platindraht des Thermometers mit einander verbunden waren, ergaben sich die folgenden Erwärmungen des Thermometers, von welchen jede nach der Formel $\theta = a \frac{q^2}{s}$ aus sechs Beobachtungen abgeleitet ist:

Entfernung der Spiralen	2",5	5	10	15	20	24	28	31
Erwärm. f. Einheit d. Lad. a	0,66	0,61	0,43	0,31	0,20	0,15	0,105	0,078.

Durch Vergleichung je zweier auf einander folgender Werthe sieht man, dafs der in der Nebenspirale erregte Strom bei kleinen Entfernungen in einem geringeren Verhältnisse abnimmt, als die reciproken Entfernungen haben, dafs diefs Verhältnifs aber mit zunehmender Entfernung mehr und mehr steigt, und bei den letzten Werthen das Verhältnifs der Cuben der reciproken Entfernungen beinahe erreicht. Die Länge des Schlittens am Instrumente erlaubte keine gröfsere Entfernung der Spiralen als 31 Linien, da ausserdem die Wirkung noch bedeutend genug war, um eine Fortsetzung der Beobachtungsreihe zu gestatten.

3) Einwirkung von nebenstehenden geschlossenen Leitern auf die Erregung des Nebenstromes.

Auf dem Boden des Zimmers wurden drei 0",55 dicke Kupferdrähte in einer Länge von 10' 6" parallel

neben einander ausgespannt und in der Ordnung ihrer Folge mit *A*, *B*, *C* bezeichnet. Die Axenentfernung von *A* und *B* betrug 4^{''},45, die von *B* und *C* 2^{''},35; die Einschaltung eines solchen Drahtes in den Schließungsbogen der Batterie oder die Verbindung desselben mit dem Platindraht des Thermometers geschah durch ungefähr 6 Fufs lange Kupferdrähte.

Der Draht *A* wurde in den Schließungsbogen eingeschaltet, *C* mit dem Thermometer verbunden, *B* fortgenommen. Die Erwärmung für die Einheit der Ladung, hier und in der Folge überall aus sechs Beobachtungen abgeleitet, fand sich 0,135; als der Draht *B* wieder an seine Stelle gesetzt war, ergab sich dieselbe 0,136. Als hingegen die Enden des Drahtes *B* durch einen 14 $\frac{1}{2}$ Fufs langen Kupferdraht verbunden waren, wurde die Erwärmung nur 0,094 gefunden. Es folgt hieraus:

Der vom Schließungsdrahte der Batterie in einem Nebendrahte erregte Strom bleibt unverändert, wenn zwischen beiden Drähten ein Draht mit freien Enden liegt; der Strom wird hingegen vermindert, wenn der Zwischendraht in sich geschlossen ist.

Aus diesem Satze ist es klar, dafs die Wirkung des Hauptstromes in die Ferne nicht etwa, wie Licht oder strahlende Wärme durch einen Schirm, durch die materiellen Theile des Zwischendrahtes aufgehalten wird, sondern dafs die Verminderung des Nebenstromes immer das Vorhandenseyn eines zweiten Nebenstromes voraussetzt. Dann aber erscheint es unnöthig, dafs dieser zweite Strom zwischen dem Hauptdrahte und dem Nebendrahte fließe, und seine Einwirkung mufs merklich seyn, wenn er auch an einer anderen Stelle in der Nähe des Nebendrahtes erzeugt wird. Diefs zeigen die folgenden Versuche. Der Draht *A* wurde in den Schließungsbogen der Batterie genommen, *B* mit dem Platindraht des Thermometers verbunden. Als die Enden des Drahtes *C* frei blieben, ergab sich die Erwärmung 0,182, hinge-

gen 0,153 als der Draht *C* geschlossen war. Die schwächere Einwirkung des Drahtes *C* rührt offenbar von der größeren Entfernung her, in der er vom Hauptdrahte *A* stand. Hier lag dieser Draht an der Seite des Nebendrahtes; um ihn an die Seite des Hauptdrahtes zu bringen, wurde *A* mit dem Thermometer und *B* mit dem Schließungsbogen verbunden. Als der Draht *C* ungeschlossen blieb, war die Erwärmung 0,182; als er geschlossen war 0,149. Die geringe Verminderung der Erwärmung wird erklärt durch die größere Entfernung des störenden Drahts vom Nebendrahte, so daß also dieser Draht seine stärkste Wirkung übt, wenn er zwischen Haupt- und Nebendraht liegt, weil er alsdann beiden Drähten näher ist als in einer anderen Lage. Was hier an dem einen der beiden Nebendrähte gezeigt ist, gilt augenscheinlich auch für den andern Draht. Es folgt daher aus diesen Versuchen:

Wenn der Hauptdraht der Batterie in zwei einander nahe stehenden Nebendrähten elektrische Ströme erregt, so ist jeder der beiden Ströme schwächer, als wenn der andere nicht vorhanden wäre.

Mit diesen Erfahrungen gehen wir zu Versuchen an den beiden Spiralscheiben. Der Hauptspirale wurde die Nebenspirale in der Entfernung von 10" gegenübergestellt, die letztere durch das Thermometer geschlossen, zwischen beide Spiralen aber eine Kupferscheibe von 6" 10" Durchmesser und 0",33 Dicke aufgestellt. Die Elektrizitätsmenge 20 in vier Flaschen angehäuft, brachte bei der Entladung keine merkliche Erwärmung im Thermometer hervor, während dasselbe sich um 42,8 Skalentheile änderte, als der Versuch ohne Kupferscheibe angestellt wurde. Dieser bedeutende Effect der Kupferscheibe hing offenbar von der guten Leitung ab, welche dieselbe dem in ihr erregten Strom gewährte; es mußten daher zur Beobachtung der graduell gesteigerten Wirkung der Zwischenplatte viel schlechter leitende Platten

gewählt werden. Ich legte ein dünnes und ein dickes Stanniolblatt entweder einzeln oder zusammen zwischen zwei quadratische Glasscheiben von 8 Zoll Seite, klemmte diese fest zusammen und stellte sie in 1" Entfernung von der Hauptspirale auf. Bei verschiedener Entfernung der beiden Spiralen fanden sich folgende Erwärmungen für die Einheit der Ladung:

Mit dem dünnen Stanniolblatt bei

Entfernung der Spiralen	$2\frac{1}{4}$	5	10
Erwärmung	0,087	0,040	0,016
Mit d. dicken Stanniolbl.	-	0,056	0,029
Mit beid. Stanniolblättern	-	0,034	0,014

Als ein Blatt unächten Silberpapiers zwischen die Glasscheiben gelegt war, zeigte sich die geringste Wirkung des Zwischensatzes, bei $2\frac{1}{4}$ Entfernung der Spiralen nämlich die Erwärmung 0,57, die sich schon der Erwärmung 0,66 bedeutend nähert, welche bei den Versuchen ohne Zwischensatz gefunden worden war.

Diese Versuche lassen sich in einfachster Weise so auffassen: es fliessen drei elektrische Ströme neben einander, der Entladungsstrom der Batterie und zwei von ihm durch Vertheilung erregte Nebenströme; wird der eine dieser Nebenströme durch Verschlechterung seiner Leitung vermindert, so nimmt der andere Nebenstrom an Stärke zu. Die Stärke eines Stromes wird hier überall proportional der Erwärmung angenommen, welche derselbe in einem unveränderlichen Draht hervorbringt. Die Wechselbeziehung der Nebenströme kann aus den Versuchen in bestimmter Weise abgeleitet werden. Die Zwischenplatten standen von der Hauptspirale in mehr als 1 Linie Entfernung, und ihre Dicke war gegen diese Entfernung so unbedeutend, daß sich in allen eine gleiche elektrische Erregung annehmen läßt. Dann aber stehen die in den gleich großen verschieden dicken Platten erregten Ströme in dem Verhältniß der Querschnitte derselben, und man kann diese Ströme mit den durch

die Erwärmung direct gemessenen Strömen der Nebenspirale vergleichen. Ich legte Stücke des angewandten Stanniols zwischen Glimmerplatten, und maafs ihre Dicke möglichst genau an einem Fühlniveau von Oertling. Die Dicke der einen Stanniolorte ergab sich 0,01 einer Pariser Linie, die der andern 0,0168, die Dicke beider zusammen betrug also 0,0268. Die Ströme in den Stanniolblättern sind dieser Dicke proportional, die Ströme in der Nebenspirale den beobachteten Erwärmungen; ich fand nun das Product der Dicke in die Erwärmung nahe constant, und zwar den Mittelwerth desselben bei

Entfernung der Spiralen $2''' \frac{1}{4} = 0,000910$

$$5 = 0,000420$$

$$- \quad - \quad - \quad 10 = 0,000164.$$

Hiernach können die Erwärmungen in der Nebenspirale berechnet werden, wenn die Dicken der Zwischenplatten gegeben sind, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Dicke der Zwischenplatte.	Entfernung der Spiralen.					
	2 ^{1/2} "		5"		10"	
	Erwärmung beobacht.	Erwärmung berechn.	Erwärmung beob.	Erwärmung berechn.	Erwärmung beob.	Erwärmung berechn.
0,01	0,087	0,0910	0,040	0,0420	0,016	0,0164
0,0168	0,056	0,0542	0,029	0,0250	0,010	0,0098
0,0268	0,034	0,0340	0,014	0,0157		

Die beobachteten Werthe stimmen mit den berechneten auf eine, bei Versuchen dieser Art vollkommen genügende Weise überein; es folgt hieraus unmittelbar:

Wenn der Schließungsdraht der Batterie in einem Nebendrahte und in einer Metallplatte elektrische Ströme erregt, die gegenseitig auf einander wirken, so steht die Stärke des Stroms im Nebendrahte im umgekehrten Verhältniß zu der Dicke der Platte; oder, was dasselbe sagt: das Product der erwärmenden Wirkung der beiden Ströme ist für jede Plattendicke dasselbe.

Die Dicke der Platte ist hier in unverkennbarem Be-
zuge

zuge zu der Leitung, welche die Platte der Elektricität gewährt, man kann daher den obigen Satz sicher auf Platten ausdehnen, die zwar gleiche Dicke besitzen, aber aus verschiedenen leitendem Metalle bestehen.

Es muß bemerkt werden, daß der oben aufgeführte Versuch mit Zwischensetzung des Silberpapiers nicht auf die Dicke der darauf haftenden Metallschicht schließen läßt. Das Mittel bildet nämlich kein Continuum auf dem Papier und wird bei jeder Entladung der Batterie an vielen Stellen leuchtend. Die früher gemachte Erfahrung, daß ein in einem Drahte sich bewegendes Strom wenig geändert wird, wenn er mit einem Funken übergehen muß, findet hier keine Anwendung, da der Strom in der Platte erregt wird, und bei einer Unterbrechung derselben die Erregung nicht an allen Stellen stattfinden kann. Ich machte in dem doppelten Stanniolblatte von der Mitte aus einen Einschnitt 5" 6" lang, 1" breit, in der Richtung der Diagonale; als dasselbe zwischen die $2\frac{1}{4}$ " von einander entfernten Spiralscheiben gestellt war, fand sich die Erwärmung in der Nebenspirale 0,30, und zugleich ging bei jedem Versuche ein kleiner Funke in der Mitte der Platte über. Der Einschnitt wurde nun bis 7" verlängert und 2" breit gemacht, die Erwärmung in der Nebenspirale war 0,49, ohne daß ein Funke auf dem Stanniolblatte bemerkt wurde. Offenbar hatte die Elektricitäts-erregung durch die Hauptspirale auf desto weniger Stellen des Stanniolblattes stattgefunden, als die Unterbrechung desselben bedeutender war. Daß bei noch größerer Unterbrechung des Metallblattes die Bildung eines Stromes ganz verhindert und die Erwärmung in der Nebenspirale vollkommen der gleich gefunden worden wäre, die bei Fortlassung des Zwischensatzes stattfand, ist auch ohne Beleg klar.

4) Wirkung von isolirenden Zwischenplatten auf die Bildung des Nebenstromes.

Faraday hat bei der in Ruhe befindlichen Elektrizität den verschiedenen Isolatoren ein verschiedenes Vermögen zugeschrieben, die Elektrizitätserregung durch Vertheilung durch sich hindurch zu vermitteln, und unter andern gezeigt, daß dieß sogenannte spezifische Vertheilungsvermögen in Glas und Schellack viel größer sey, als in der Luft ¹⁾. Man kann die Entstehung des Nebenstromes nicht gut anders als durch eine Elektrizitätserregung durch Vertheilung erklären, und dürfte daher einen Strom von verschiedener Stärke erwarten, je nachdem die Hauptspirale von der Nebenspirale durch den einen oder den andern Isolator getrennt ist. Da die festen Isolatoren ein größeres spezifisches Vertheilungsvermögen besitzen sollen, als Luft, so würde sich mit Hülfe des Nebenstromes eine scharfe Gränze zwischen den festen Leitern und Isolatoren der Elektrizität ziehen lassen. Während nämlich die Leiter, als Zwischenplatten angewandt, den durch Luft vermittelten Nebenstrom verringern, müßten die Isolatoren als Zwischenplatten denselben verstärken. Ich habe aber trotz sorgfältiger Untersuchung einen solchen Unterschied zwischen leitenden und isolirenden Platten nicht finden können. Als Isolatoren wurden angewandt: zwei zusammengeklebte quadratische Platten aus Fensterglas von 8" Seite, eine gleichgroße, $3\frac{1}{2}$ " Linie dicke Platte aus Spiegelglas, und eine Schellackscheibe von 5" 11" Durchmesser und 5 Linien Dicke. Die Erwärmung durch den Nebenstrom fiel ganz gleich aus, es mochte eine dieser isolirenden Platten oder Luft zwischen Haupt- und Nebenspirale befindlich gewesen seyn.

Die Wirkungslosigkeit der massiven Platten aus isolirendem Stoffe auf den Nebenstrom kann nach den bis-

1) *Experimental. research.* §. 1252. — Poggendorff's Annalen Bd. XXXXVI S. 554 folg.

herigen Erfahrungen nicht weiter auffallen. Wie nämlich gezeigt worden ist, hängt die Wirkung der Zwischenplatte von der Stärke des Stromes ab, der in demselben stattfindet, und muß daher unmerklich seyn, wenn die Stromesstärke unter eine gewisse Gränze herabsinkt. Ob in den isolirenden Platten durch Vertheilung ein Strom entstehe, der nur zu schwach ist, um eine Wirkung auf den Nebenstrom zu zeigen, oder ob in ihnen gar kein Strom zu Stande komme, kann hier nicht ausgemacht werden, und ist für die vorliegende Erscheinung gleichgültig. Es läßt sich nach der im vorigen Abschnitte gefundenen Regel für jedes Metall die Dünne einer Platte angeben, die zwischen Haupt- und Neben-Spirale gestellt, den durch Luft hindurch erregten Nebenstrom eben so wenig ändern würde, als die Glas- oder Schellackplatte. Es folgt hieraus:

Die Wirkung von Zwischenplatten auf den Nebenstrom ist specifisch nicht verschieden, dieselben mögen aus einem sogenannten leitenden oder isolirenden Stoffe bestehen.

5) Wirkung des Schließungsdrahtes der Batterie auf sich selbst.

Wir haben gesehen, daß in einem Drahte mit freien Enden, in welchem eine Elektrizitätserregung nach einer Richtung nicht in sich zurücklaufen kann, durch Vertheilung kein elektrischer Strom erregt wird. Der Schließungsdraht der elektrischen Batterie ist ein solcher Draht; da aber hier der Umstand eintritt, daß seine freien Enden in ausgedehnte Metallflächen verlaufen, welche die Anhäufung entgegengesetzter Elektricitäten gestatten, so war es nöthig experimentell auszumachen, ob ein Theil des Schließungsdrahtes auf einen andern Theil desselben vertheilend wirken könne. — Das Thermometer wurde in den Schließungsbogen der Batterie eingeschaltet, indem der eine Ansatz desselben mit Henley's Auslader,

der andere mit dem Centrum-Ende der Hauptspirale verbunden wurde. Das Rand-Ende der Hauptspirale wurde durch einen, $2\frac{1}{4}$ langen Kupferdraht mit dem Centrum-Ende der Nebenspirale, und endlich das Rand-Ende der letzteren mit dem zu der äußern Belegung der Batterie gehenden Kupferstreifen verbunden. Es wurden verschiedene Versuchsreihen über die Erwärmung im Thermometer angestellt, je nachdem die Spiralen an verschiedenen Stellen 2 Fufs von einander entfernt standen, oder in 1 Linie Entfernung einander parallel gegenüber aufgestellt waren. Wäre in dem letzten Falle ein Strom durch Vertheilung entstanden, so hätte er gleiche Richtung mit dem Entladungsstrom haben müssen. Es wurde sodann die Verbindung der Spiralen so geändert, dafs das Rand-Ende der Hauptspirale mit dem Rand-Ende der Nebenspirale, das Centrum-Ende der letzteren mit den Kupferstreifen in Verbindung kam. Ein durch Vertheilung in den Spiralen erregter Strom hätte hier dem Entladungsstrom entgegenlaufen müssen. Es wurde aber in den drei verschiedenen Versuchsreihen die Erwärmung des Platindrahts im Thermometer sehr nahe dieselbe gefunden, woraus folgt:

Bei der Entladung der Batterie wirkt kein Theil des Schließungsdrahts vertheilend auf den andern.

6) Wirkung des Nebenstromes auf den Hauptstrom ¹⁾).

Da der Entladungsstrom keine Elektrizität durch Vertheilung in dem Schließungsdrahte der Batterie zu erregen vermag, so könnte vorausgesehen werden, dafs der Nebenstrom dies eben so wenig leisten werde. Der Versuch bestätigte dies vollkommen. Mein größeres Luftthermometer (Ann. Bd. XXXXIII S. 51), in dem sich

1) Ich habe die Versuche dieses Abschnitts, die mir eine wichtige Folgerung zuzulassen schienen, und einen Anknüpfungspunkt in einer früheren Untersuchung fanden, bereits vollständig bekannt gemacht. Poggendorff's Annalen, Bd. XXXIX S. 393.

sich ein Platindraht (143^{'''},5 lang, rad. 0,041) befand, wurde neben der Hauptspirale in den Schließungsbogen der Batterie eingeschaltet, und die Nebenspirale in der Entfernung 2^{'''} $\frac{1}{2}$ vor die Hauptspirale gestellt. Bei ungeschlossener Nebenspirale war die Erwärmung im Thermometer 0,43; als dieselbe geschlossen war 0,42, und als eine $\frac{1}{3}$ ^{'''} dicke Kupferscheibe vor der Hauptspirale stand 0,41. Die Enden der Nebenspirale wurden mit dem in einer früheren Untersuchung gebrauchten Funkenmikrometer verbunden, dessen Drähte 0^{'''},2 auseinanderstanden. Obgleich hier bei jeder Entladung der Nebenstrom mit einem Funken übergang, blieb die Erwärmung im Schließungsdrabte der Batterie 0,41. Der Nebenstrom wurde in diesen Versuchen offenbar unter sehr günstigen Bedingungen erregt, und die Unveränderlichkeit der Erwärmung zeigt, daß derselbe keine unmittelbare Rückwirkung auf den Hauptdraht der Batterie ausübt.

Es muß aber bei jedem elektrischen Strome außer der bewegten Elektrizitätsmenge noch die Zeit in Betracht gezogen werden, in der die Elektrizität zur Ruhe kommt, und ich versuchte durch Aenderung dieser Zeit für den Nebenstrom auf den Hauptstrom einzuwirken. Bei einer solchen mittelbaren Einwirkung des Nebenstroms wird aber ein entgegengesetztes Verfahren nothwendiger, als bei der unmittelbaren; während bei der letzteren, wenn sie stattfände, eine sehr vollkommene Leitung in der Nebenspirale hergestellt werden müßte, um eine bedeutende Aenderung des Hauptstromes zu zeigen, muß hierzu, wenn eine nur mittelbare Einwirkung stattfindet, die Leitung, die der Nebenstrom durchläuft, möglichst unvollkommen gewählt werden. Die folgenden Versuche setzen es außer Zweifel, daß der Hauptstrom verändert wird durch das Einschalten schlechter Leiter in den Nebendraht.

Die Enden der Nebenspirale wurden in den An-

sätzen des kleineren (in den früheren Abschnitten gebrauchten) Thermometers festgeklemmt, also durch den 138^m langen Platindraht mit einander verbunden. Die Erwärmung im Hauptdrahte der Batterie, die bei Schließung der Nebenspirale ohne Platin 0,42 war, wurde jetzt 0,27 gefunden. Als die Enden der Nebenspirale durch einen Draht aus Neusilber (Packfong) von 460^m Länge und $\frac{1}{12}$ ^m Dicke verbunden waren, ergab sich die Erwärmung im Schließungsdrahte 0,17, und endlich 0,12, als ein beinahe 7' langer Neusilberdraht zur Schließung der Nebenspirale angewendet wurde. Weiter habe ich die Verminderung der Erwärmung bisher nicht verfolgt; eine in die Nebenschließung eingeschaltete Wassersäule hatte keinen Erfolg, und liefs die Erwärmung fast eben so grofs, als sie bei ungeschlossener Nebenspirale war.

In andern Versuchen liefs ich die Nebenspirale fort, und stellte statt derselben die oben gebrauchten, zwischen Glasplatten geklemmten Zinnblätter vor die Hauptspirale. Ohne Nebenleiter war die Erwärmung im Hauptdrahte 0,43, als die Kupferscheibe vor der Hauptspirale stand, 0,41; dieselbe wurde respective 0,32, 0,22, 0,18 gefunden, je nachdem ich die beiden Stanniolblätter, das dünne Stanniolblatt oder das Blatt unächten Silberpapiers zwischen die Glasplatten gelegt hatte. Hier also zeigt das Silberpapier die stärkste, die Kupferscheibe die schwächste Wirkung. Als dieselben Zinnblätter bei den Versuchen über die Zwischenplatte angewandt wurden, wo man eine unmittelbare Wirkung zweier Ströme auf einander annehmen mufs, zeigte umgekehrt das Silberpapier die schwächste, die Kupferscheibe die stärkste Wirkung.

Auch hier hebt übrigens die Zwischenstellung der Kupferscheibe die Wirkung der Nebenspirale auf. Die Nebenspirale stand 5 Linien von der Hauptspirale entfernt; als sie ungeschlossen war, fand sich die Erwärmung im Hauptdraht 0,43, als sie durch den Platindraht geschlossen war 0,32. Wurde nun die Kupfer-

scheibe zwischen beide Spirale gestellt, so war die Erwärmung 0,41, also genau der gleich, welche bei Fortlassung der Nebenspirale stattfindet.

Ich habe aus diesen Versuchen die Folgerung gezogen:

Die Elektrizitätsmenge im Hauptstrome der Batterie wird durch den Nebenstrom nicht geändert, aber die Entladungsdauer derselben wird in dem Maaße verzögert, als die Leitung im Nebendrahte unvollkommener ist als die in dem Hauptdrahte.

Es ist bei allen in dieser und einer früheren Abhandlung mitgetheilten Versuchen angenommen worden, daß der Nebenstrom überall in der Richtung fliesse, die wir in dem einfachsten Falle an ihm erklärt haben, daß er nämlich gleichlaufend dem ihn erzeugenden Hauptstrome sey. Bei den Wärmeerscheinungen ist die Richtung des Stromes gleichgültig; das Thermometer giebt über dieselbe keine Auskunft, und als ich früher die Magnetisirung durch den Nebenstrom untersuchte, habe ich durch Wiederholung eines, wie es scheint, wenig gekannten Versuchs von Savary am Hauptstrom, und durch eigene, den Nebenstrom betreffende Versuche gezeigt, wie trüglich die magnetisirte Nadel in der Anzeige der Stromesrichtung sey. Ich hoffe, in der Folge die Frage über die Richtung des Nebenstromes in anderer Weise erörtern zu können, und will nur hier mein Bedenken aussprechen über eine Folgerung, die Henry in Bezug auf dieselbe aus seinen Versuchen in der oben citirten Abhandlung (§. 116 folg.) gezogen hat. Nach ihm soll nämlich die Richtung des Nebenstromes abhängig seyn von der Entfernung des Hauptdrahtes vom Nebendrahte; wenn die Drähte nahe stehen, soll der Nebenstrom mit dem Hauptstrome gleichlaufend seyn, und in entgegengesetzter Richtung fließen, wenn die Drähte

über eine gewisse Weite hinaus von einander gerückt sind. Ueber diese Weite gesteht der Verfasser noch nicht hinlänglich bestimmte Erfahrungen zu haben, er hat sie in einem Falle $\frac{1}{8}$ Zoll gefunden, in einem andern 12 bis 15 Zoll, und in einem dritten bei 12 Fufs noch nicht erreicht. Die Versuche, welche diesen Angaben zu Grunde liegen, betreffen die Magnetisirung von Nähnadeln in einer constanten, vom Nebenstrome durchflossenen Spirale; sie zeigen also nur die merkwürdigen Abwechslungen in der Richtung der Magnetisirung durch verschiedenen starke Ströme, die in einfacherer Weise bekannt und dargestellt worden sind. Wie unerlaubt der Schluß von einer anomalen Magnetisirung auf die Aenderung der Stromesrichtung sey, erhellt schon daraus, dafs die Periode der Abwechslungen, nach Savary's Versuchen, von der Masse und der Härte der zu magnetisirenden Nadel abhängt, und man daher vom Nebenstrome aussagen müßte, dafs er in dieser oder jener Entfernung seine Richtung ändere, je nachdem der eine oder die andere Nadel zur Prüfung desselben angewandt wird.

II. Ueber Vervollkommnung der Nicol'schen Polarisationsprismen; von G. Radicke.

Neuerdings hat Nicol (diese Ann. Bd. XXXIX S. 238) eine Veränderung der Construction des nach ihm benannten Kalkspathprismas angegeben, durch welche ein namhaft größeres Gesichtsfeld gewonnen wird. Durch den Erfolg, welchen diese auf Versuche gegründete Veränderung gehabt hat, werden die theoretischen Resultate bestätigt, auf welche ich bei der Lösung der Aufgabe »diejenige Construction des Prismas zu finden, welche das größte Gesichtsfeld liefert,« gekommen bin, und welche ich in einer im vorigen Jahre unter dem Titel: *De phaenomenis quibusdam quae prismata Nicoliana offerunt, de subsidiis quibus quam optima construantur* erschienenen Abhandlung zusammengestellt habe.

Die Betrachtungen, welche zur Auffindung des Maximums des Gesichtsfeldes führten, sind folgende.

Denken wir ein von zwei vorläufig unbegrenzt angenommenen Ebenen A und B begrenztes Stück Kalkspath, in welches durch A hindurch von allen möglichen Richtungen her Lichtstrahlen eindringen, und von den eingedrungenen Strahlen betrachten wir wiederum einseitig nur diejenigen, welche von jeglichem Punkt der Fläche A nach einem beliebigen Punkt P der Fläche B sich bewegen. Gränzt nun an die Fläche B eine Flüssigkeit, deren Brechungsverhältniß n ist, so werden, wenn o die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der gewöhnlichen Strahlen, und e die der ungewöhnlichen Strahlen ist, von den gewöhnlichen Strahlen nur diejenigen in die Flüssigkeit dringen, deren Einfallssinus kleiner als no ist, und von den ungewöhnlichen nur diejenigen, de-

ren Einfallssinus kleiner als ne ist; alle übrige Strahlen werden eine totale Reflexion erleiden.

Eine durch P , dem Hauptschnitt parallel gelegte Ebene schneide den in die Flüssigkeit eindringenden Kegel gewöhnlicher Strahlen in den Linien O und O' , den Kegel ungewöhnlicher Strahlen in den Linien E und E' . Diese Linien O , O' und E , E' liegen in der Ebene B , wenn o und e stets kleiner als $\frac{1}{n}$ sind, also keine totale Reflexion eintreten kann; sie entsprechen im entgegengesetzten Fall Einfallswinkeln, deren Sinus respective no und ne ist, sobald das Auftreten einer Totalreflexion möglich wird.

Von jenen vier Strahlen betrachte man nur die Strahlen O und E , welche auf einerlei Seite des Einfallslotthes liegen, und wenn die Richtungen, welche dieselben vor der Berechnung von B hatten, O_1 und E_1 , welche, wenn man $no = \sin i_o$ und $ne = \sin i_e$ setzt, wegen $o < e$ den Winkel $i_e - i_o$ mit einander bilden.

Jetzt denken wir ein zweites so gelegtes Stück Kalkspath, das dessen optische Axe der des ersten Stückes parallel wird, und das, wenn A_1 und B_1 die Begrenzungsflächen des zweiten Stückes vorstellen, A_1 parallel mit A , und B_1 parallel und entgegengesetzt dem B ist. Die Strahlen O und E werden dann in Richtungen gebrochen, welche respective parallel O_1 und E_1 sind, und welche daher wieder den Winkel $i_e - i_o$ einschließen. Der Raum zwischen O_1 und E_1 wird somit nur von ungewöhnlichen Strahlen erfüllt.

Tritt nun das Licht durch A_1 hindurch in die Luft, und sind die Austrittswinkel der Strahlen O_1 und E_1 respective i'_o und i'_e , so breiten sich die ungemischten ungewöhnlichen Strahlen über einen Winkel $i'_e - i'_o$ aus, welcher demjenigen Winkel gleich ist, den die Strahlen O_1 und E_1 vor ihrer Brechung an A mit einander bil-

deten, und demnach sind, wenn man den von A und B eingeschlossenen Winkel s nennt, i_o und i_e gegeben durch:

$$o \sin i_o = \sin(s - i_e) \quad , \quad e \sin i_e = \sin(s - i_o)$$

Es ist alsdann klar, daß ein hinter A , befindliches Auge, wenn man nicht bloß die durch P hindurchgehenden, sondern alle durch die Fläche B dringenden Strahlen berücksichtigt, ein von nur ungewöhnlichen Strahlen erhelltes Feld überblickt, dessen Winkelausdehnung in der Ebene des Hauptschnittes $i_o - i_e$ beträgt.

Außerhalb dieses Feldes wird sich auf der einen Seite ein Feld zeigen, welches gleichzeitig von gewöhnlichen und ungewöhnlichen Strahlen erhellt wird, während von der andern Seite her gar kein Licht in's Auge dringen kann. Den Winkel $i_o - i_e$, welcher das Maafs des für die Polarisationsversuche brauchbaren Theils des Gesichtsfeldes ist, wollen wir das Hauptfeld nennen.

Die Gröfse desselben, um dessen Maximum es sich hier handelt, hängt einerseits vom Winkel $i_e - i_o$, andererseits vom Winkel s ab. Geben wir dem letzten Winkel einen bestimmten Werth, so wird $i_o - i_e$ ein Maximum, wenn $i_e - i_o$ ein solches wird. Ist nun die an B gränzende Flüssigkeit Canadabalsam, dessen Brechungsverhältnifs $n=1,649$ ist, und nimmt man als entsprechendes Brechungsverhältnifs der gewöhnlichen Strahlen im Kalkspath $\left(\frac{1}{a}\right)$, $=1,658$ an, so erhält man für i_o den reellen und constanten Werth $64^\circ 4'$; während i_e sich mit der Neigung von B gegen die optische Axe ändert, indem $\frac{1}{e}$ alle Werthe von 1,486 bis 1,658 durchwandert, wenn die Neigung des Strahls gegen die Axe von 90° bis 0° abnimmt.

Die Lage der Ebene B , bei welcher $i_e - i_o$ ein Maximum wird, ist also diejenige, für welche $i_e = 90^\circ$

wird, d. h. für welche ein ihr paralleler ungewöhnlicher Strahl die Geschwindigkeit $\frac{1}{n}$ hat. Es ist indess unnöthig diese Lage aufzusuchen, da das Hauptfeld nicht geringer wird, wenn der mit B parallele Strahl eine größere Geschwindigkeit erhält, und man sieht, dass man um so sicherer und vollkommener seinen Zweck erreicht, wenn man B senkrecht gegen die Axe legt, weil dann jene Geschwindigkeit am größten ist, und die ungewöhnlichen Strahlen am meisten von einer Totalreflexion entfernt sind.

Es bleibt nun noch die Bestimmung der günstigsten Lage der Ebene A übrig. — Es ist klar, dass die Differenz $i_o - i_e$ (in welcher wir jetzt i_o auf denjenigen Strahl beziehen, welcher nach dem Durchgang durch A parallel mit B fortschreitet) zunimmt, wenn die Neigung der Strahlen O_1 und E_1 gegen A abnimmt, und dass das Hauptfeld ein Maximum wird, wenn $i_o = 90^\circ$ wird. Dieser Fall tritt ein, wenn O_1 mit A einen Winkel von $37^\circ 5'$ bildet, und demnach $s = 102^\circ 24'$ wird. Es ist alsdann $i_e = 24^\circ 25'$, und das Hauptfeld, welches sich nun über das gesammte Gesichtsfeld ausdehnt, erhebt sich auf $65^\circ 35'$.

Vertauscht man den Canadabalsam mit Copaivabalsam, so wird, wenn man dessen Brechungsverhältniss mit Brewster zu 1,507 annimmt, $i_o = 65^\circ 19'$, der zum Maximum von $i_o - i_e$ gehörige Werth von s , $= 106^\circ 9'$, also $i_e = 18^\circ 37'$ und die Gröfse des Hauptfeldes steigt auf $71^\circ 23'$!

Dem Winkel s die eben gefundenen Werthe zu geben, ist indess weder wegen der großen Schiefe der Eintrittsfläche empfehlenswerth, noch nothwendig, da schon bei viel geringeren Werthen von s das Hauptfeld der gewöhnlichen Prismen, welches der Rechnung nach nur etwa 27° beträgt, bei weitem übertroffen wird.

Die folgende Tafel enthält die Gröfse des Hauptfeldes für eine Reihe von Werthen des Winkels s :

s .	i_e .	i_o .		Hauptfeld	
		Canada.	Copaiva.	Canada.	Copaiva.
90°	0° 0'	36° 21'	43° 50'	36° 21'	45° 50'
91	1 29	38 17	45 57	36 48	44 28
92	2 58	40 16	48 8	37 18	45 10
93	4 28	42 17	50 24	37 49	45 56
94	5 57	44 22	52 45	38 25	46 48
95	7 27	46 30	55 13	39 3	47 46
96	8 56	48 42	57 49	39 46	48 53
97	10 26	50 59	60 35	40 33	50 9
98	11 56	53 21	63 35	41 25	51 39
99	13 27	55 51	66 41	42 24	53 14
100	14 57	58 29	70 41	43 32	55 44
101	16 29	61 19	75 20	44 50	58 51
102	18 —	64 23	82 13	46 23	64 13
102 24'	18 37		90 —		71 23
106 9	24 25	90 —		65 35	

Oben wurden die Flächen, durch welche das Licht ein- und austritt, als unbegrenzt vorausgesetzt. Begrenzt man aber dieselben durch Seitenflächen, so kann es kommen, daß Strahlen von einer gewissen Richtung die Fläche A_1 gar nicht oder nur in geringer Menge erreichen, und es wird in diesem Fall der dieser Richtung entsprechende Theil des Gesichtsfeldes verschwinden oder matt erscheinen. Daß eine solche Beschränkung oder eine zu starke Verdunklung keinen Theil des Hauptfeldes treffe, muß daher bei der Wahl der Seitenflächen besonders berücksichtigt werden.

Giebt man der Combination der beiden Kalkspathstücke durch die hinzutretenden Begränzungsflächen eine prismatische Gestalt, so daß ihr, dem Hauptschnitt pa-



paralleler Durchschnitt die Form $abcd$ annimmt, in welcher ab die Eintrittsfläche A , oder die Austrittsfläche A_1 , ac die beiden einander möglichst nahe zu stellenden Flächen B und B_1 , und bc und ad Durchschnitte der neuen Begrenzungen vorstellen: so ist klar, daß die rechte Seite des Gesichtsfeldes (von Strahlen gebildet, die im Innern einen unendlich kleinen Winkel mit ac einschließen) nie beschränkt werden kann, wohl aber die linke Seite, indem der äußerste austretende Strahl im Innern der Richtung bd folgt, und alle Strahlen, welche mit A einen Winkel bilden, der kleiner als abd ist, von der Wand ad aufgefangen werden. Gehört nun der Strahl bd der äußersten Gränze des Hauptfeldes an, so hat bad den kleinsten Werth, bei welchem das ganze Hauptfeld sichtbar ist. Man findet diesen Werth leicht auf folgende Weise:

Nennt man i'' den Brechungswinkel desjenigen ungewöhnlichen Strahls, welcher nach seinem Austritt mit dem äußersten gewöhnlichen Strahl zusammenfällt, so hat man zur Bestimmung von abd die Gleichung:

$$abd = 90 - i'' = \arccos(\cos s - e \sin i''). \dots (1)$$

Ist ferner $cad = x$ und $cbd = y$, so hat man:

$$ab : bc = \sin x : \sin s, \quad ab : ad = \sin y : \sin i'',$$

$$y = 90 + i'' - s - x,$$

also:

$$\frac{\sin x}{\sin(90 + i'' - s - x)} = \frac{\sin s}{\cos i''} \dots \dots (2)$$

mithin:

$$\cot x = \frac{\sin(s - i'') + \frac{\cos i''}{\sin s}}{\cos(s - i'')},$$

Nehmen wir der Einfachheit wegen das Licht als sich in ebenen Wellen verbreitend an, so ist, wenn $i' = i'' = i_0$ die Geschwindigkeit der sich senkrecht gegen die optische Axe bewegenden ungewöhnlichen Strahlen, und d (2)

den Winkel zwischen der Normale des ungewöhnlichen Wellensystems und der optischen Axe vorstellt:

$$e^2 = \epsilon^2 - (\epsilon^2 - o^2) \cos^2 \delta \dots \dots \dots (3)$$

welche Gleichung in Verbindung mit (1) und (2) für jeden Werth von i'' , den zugehörigen Werth von x liefert.

Für den Fall des absoluten Maximums des Hauptfeldes hat man: $i'_o = 90$, $\delta = 90 - (s - i'')$, also in Folge von (1) und (3):

$$\sin^2 i'' = \epsilon^2 - (\epsilon^2 - o^2) \sin^2 (s - i'')$$

oder:

$$[\epsilon^2 - (\epsilon^2 - o^2) \sin^2 s] \cot^2 i'' + 2(\epsilon^2 - o^2) \sin s \cos s \cot i'' + \epsilon^2 - (\epsilon^2 - o^2) \cos^2 s - 1 = 0.$$

Diese Gleichung giebt wegen $\epsilon^2 = 0,4526$, $o^2 = 0,3635$ für $s = 102^\circ 24'$, $i'' = 48^\circ 54'$, und hiezu liefert die Gleichung (2) $x = 21^\circ 56'$.

Für die relativen Maxima des Hauptfeldes hat man:

$$\sin^2 i'' = [\epsilon^2 - (\epsilon^2 - o^2) \cos^2 \delta] \sin^2 i'_o$$

$$\cos \delta = \cos m \cos i'' + \sin m \sin i'',$$

wo m den Winkel zwischen dem Einfallslot und der optischen Axe bezeichnet.

Aus diesen beiden Gleichungen ergiebt sich nach Elimination von δ :

$$[\epsilon^2 - (\epsilon^2 - o^2) \cos^2 m] \cot^2 i'' - 2(\epsilon^2 - o^2) \sin m \cos m \cot i'' + \epsilon^2 - (\epsilon^2 - o^2) \sin^2 m - \frac{1}{\sin^2 i'_o} = 0,$$

und für $s = 90$, weil alsdann $m = 90^\circ$ ist,

$$\cot^2 i = \frac{1 - o^2 \sin^2 i'_o}{\epsilon^2 \sin^2 i'_o} = \frac{\cos^2 i'}{\epsilon^2 \sin^2 i'_o},$$

wenn i' den Brechungswinkel des zu i'' gehörigen gewöhnlichen Strahls vorstellt.

Hieraus folgt für Canadabalsam (wo $i'_o = 36^\circ 21'$, $i' = 20^\circ 26'$) $i'' = 23^\circ 7'$, und für Copaivabalsam (wo $i'_o = 45^\circ 50'$, $i' = 24^\circ 41'$) $i'' = 27^\circ 9'$. Die Gleichung (2), welche in diesem Falle in

$\cot x = 2 \cot i''$
 übergeht, giebt sodann für Canada $x = 12^\circ 3'$, für Copaiva $x = 14^\circ 23'$.

Der Werth von x liegt also für alle oben berechnete Maxima zwischen 12° und 22° .

Wollte man dem Winkel cad den auf diese Weise gefundenen Werth von x geben, so würde der äußerste Rand des Hauptfeldes nur von dem äußersten Strahl bd erleuchtet werden. Soll daher das ganze Hauptfeld gleichmäfsiger erhellt werden, so muß cad einen gröfseren Werth erhalten. Man könnte nun den Winkel suchen, welchem cad gleich genommen werden muß, damit das vom Rande des Gesichtsfeldes kommende Licht die ganze Pupille erfüllt, wenn man das Auge dem Punkt d nähert. — Da dieser Winkel sich aber mit der Gröfse der Basis des Prismas und mit der Stellung des Auges ändert, so wollen wir den Werth von cad suchen, für welchen die Axe des Prismas das Hauptfeld halbiert, und der, wie sich zeigen wird, grofs genug ist, um eine gleichmäfsige Helligkeit zu gewähren. Diese Bedingung der symmetrischen Theilung des Hauptfeldes durch die Prismenaxe ist um so mehr zu beachten, als bei starker Abweichung von dieser Symmetrie schief hindurch gesehen werden muß, wenn man einen gröfseren Theil des Hauptfeldes übersehen will. — Ist φ das Hauptfeld, so ist der gesuchte Werth von x :

$$x = i' + \frac{1}{2}\varphi - (s - 90),$$

welches folgende Werthe für die Prismen der ersten Tabelle giebt:

$s.$	90°	91°	92°	93°	94°	95°	96°
Canada } \times	$18^\circ 10'$	$18^\circ 53'$	$19^\circ 37'$	$20^\circ 23'$	$21^\circ 9'$	$21^\circ 58'$	$22^\circ 49'$
Copaiva }	$21\ 55$	$22\ 43$	$23\ 33$	$24\ 26$	$25\ 21$	$26\ 20$	$27\ 22$

$s.$	97°	98°	99°	100°	101°	102°
Canada } \times	$23^\circ 42'$	$24^\circ 38'$	$25^\circ 39'$	$26^\circ 43'$	$27^\circ 54'$	$29^\circ 12'$
Copaiva }	$28\ 30$	$29\ 46$	$31\ 4$	$32\ 49$	$34\ 54$	$38\ 6$

Da

Da die Schiefe des Prismas durch den Winkel $s + cad$ bestimmt wird, und bei bedeutender Schiefe wegen der großen Einfallswinkel die Helligkeit leiden muß, so möchte es nicht rathsam seyn $s > 95^\circ$ zu nehmen. Da ferner für Werthe von cad , welche kleiner als 22° sind, das Prisma zu lang, für bedeutend größere Werthe die Schiefe zu stark werden dürfte, und da es überdies bei der großen Ausdehnung des Hauptfeldes auf eine genaue Habirung desselben gar nicht ankommt, so möchte es am empfehlenswerthesten seyn, in den obigen Prismen x nicht kleiner als 22° und nicht größer als 24° zu wählen.

Zur vollkommenen Bestimmung des Prismas gehört nun noch die Bestimmung der Gestalt und Größe der Basis. Durch die Größe der Basis (die Länge cd), so wie durch die Entfernung des Auges von der Fläche cd wird die Größe desjenigen Theils vom Gesichtsfelde bestimmt, welcher mit einem Mal sich übersehen läßt.

Will man bei unverrücktem Auge das gesamte Gesichtsfeld übersehen können, so muß die Basis so klein seyn, daß die Strahlen, welche vor ihrem Austritt aus dem Prisma die Richtungen ac und bd haben, gleichzeitig die Pupille treffen können. Da es aber höchstens darauf ankommen kann, das Hauptfeld zu übersehen, so darf die Basis um so mehr dieses Maafs übertreffen, je größer der Theil des von gemischten Strahlen erleuchteten Gesichtsfeldes ist. Jedenfalls wird man aber die Seiten des Gesichtsfeldes heller erblicken, wenn man die Basis größer nimmt und dem Auge eine Bewegung gestattet.

Von der Gestalt der Basis hängt die Helligkeit, namentlich in den Seitentheilen des Gesichtsfeldes ab. Sehr unvollkommen ist die übliche rhomboidische, indem nicht allein alsdann die Seitentheile wenig Licht erhalten, sondern auch diejenigen Theile des Lichtfeldes, welche oben und unten liegen, wenn man den Hauptschnitt horizontal hält, durch die Schatten der Seitenwände beschränkt

werden — ein Umstand, der um so störender hervortritt, je größer das Hauptfeld ist. Frei von diesen Mängeln ist die Form eines Rechtecks, dessen Seiten senkrecht gegen den Hauptschnitt und demselben parallel liegen.

Auf diese Betrachtungen, welche zugleich die Grenzen zeigen, bis zu welchen sich die Vervollkommnung der Polarisationsprismen treiben läßt, gründen sich die in der citirten Abhandlung gemachten Vorschläge, welche sich hauptsächlich darauf reduciren: *Die zusammenzuküttenden Flächen senkrecht gegen die Axe zu nehmen, die Ein- und Austrittsfläche unter einem Winkel von 90° bis 95° anzuschleifen, ein Paar der Seitenflächen dem Hauptschnitt parallel, das andere Paar auf denselben senkrecht zu stellen, und zwar dergestalt, daß die letzteren mit der zusammengeküttelten Fläche einen Winkel von 24° einschließen, wobei überdies durch Anwendung von Copaiva, statt Canadabalsam, das brauchbare Gesichtsfeld bedeutend an Ausdehnung gewinnt.*

Was die Nicol'schen Constructionen betrifft, welche beide übrigens Prismen von gleicher Länge geben, so ist bei der älteren $s=90^\circ$, $x=22^\circ$, die Neigung der Fläche B gegen die Axe $47\frac{1}{4}^\circ$ und das Gesichtsfeld ungefähr 27° ; bei der neueren $s=90^\circ$, $x=22^\circ$, die Neigung der Fläche B gegen die Axe $85\frac{3}{4}^\circ$, so daß dieselbe fast mit der oben angegebenen zu $s=90^\circ$ gehörigen Construction zusammenfällt und ein Gesichtsfeld von etwa $36\frac{1}{4}^\circ$ liefert. Es läßt sich daher durch die oben vorgeschlagenen Einrichtungen das Gesichtsfeld dieses neuen Prismas noch nach zwei Dimensionen namhaft erweitern, demselben nach den Grenzen zu eine größere Helligkeit geben, und überdies die Länge des Prismas etwas verkürzen. Es werden jedoch, wegen der Substitution künstlicher Seitenwände für die natürlichen, bei der Verfertigung etwas größere Stückchen Kalkspath erfordert.

III. Vermischte physikalische Erfahrungen; von Dr. Rudolph Böttger in Frankfurt a. M.

Wie muß eine zu Arago's rotirender Scheibe gehörige Magnetnadel (zu Versuchen über den sogenannten Rotationsmagnetismus) beschaffen seyn?

Bei Anstellung der auf magnetische Induction Bezug habenden Fundamentalversuche, insbesondere mit Arago's rotirender Kupferscheibe, sann ich schon längst auf ein Mittel, wie wohl dem überaus heftigen und schnellen Drehen der Kupferscheibe, um eine gewöhnliche horizontal aufgehängte Magnetnadel nur einigermaßen in Rotation zu setzen, am zweckmäßigsten möchte zu begegnen seyn; denn abgesehen davon, daß die Axe und die mit dieser in Berührung stehenden Theile des Apparates durch öfteren Gebrauch leiden, so vernochte man doch auch bisher, selbst bei anfänglich schnell eingeleiteter Drehung der Scheibe, die Nadel kaum in Bewegung zu setzen, weil, wie bekannt, der Einfluß des Erdmagnetismus auf die Nadel erst durch lange fortgesetztes Drehen der Scheibe neutralisirt und überwunden werden mußte. Eine *astatische* Nadel mit schwach vorwaltender Polarität ist aber, ihres geringen Magnetismus wegen, hier ebenfalls nicht an ihrer Stelle. Die Aufgabe war sonach, eine Nadel anzufertigen, die sich gegen den tellurischen Magnetismus *möglichst indifferent*, zugleich aber auch *sehr stark magnetisch* zeige. — Eine Nadel mit diesen Eigenschaften erlangt man sehr leicht, wenn man sie an ihren beiden Enden *gleichnamig polarisch* macht, entweder an beiden Enden nordpolarisch oder südpolarisir; und hierzu bedarf es bekanntlich nur eines augenblicklichen Anlegens der *Mitte* der Nadel an den einen Pol eines sehr kräftigen (am besten 50 bis 60

Pfund tragenden) Magnets. Da aber die Anfertigung einer Nadel auf diese Weise nicht immer gelingt, wenigstens nicht immer so gelingt, daß beide Enden *gleich stark* nordpolarisch oder südpolarsch hervorgehen, so thut man noch besser, sich einer flachen elektromagnetischen Spirale zu bedienen, die Nadel darauf zu legen, und dann durch die Spirale einen kräftigen hydroelektrischen Strom gehen zu lassen. Auf diese Weise erhält man bekanntlich (je nachdem man den elektrischen Strom durch die Spirale von deren Mittelpunkt aus zur Peripherie hin, oder umgekehrt gehen läßt) eine Nadel, deren Enden entweder *ganz gleich stark südpolarsch* oder *ganz gleich stark nordpolarisch* sind. Eine so vorgerichtete Magnetnadel eignet sich zu Versuchen mit Arago's Scheibe am besten; sie folgt *augenblicklich* der in Bewegung gesetzten Kupferscheibe, selbst wenn letztere eingeschnitten ist und kein eigentliches Continuum bildet, und dabei nur *müßig schnell* gedreht wird, sie geht dabei nicht wieder zurück, und erlangt endlich eine solche Geschwindigkeit in ihrer Bewegung, daß die einer *gewöhnlich gestrichenen* Nadel dagegen als ganz langsam erscheint.

Außerdem habe ich mich überzeugt, daß keine Magnetnadel, selbst das von le Baillif construirte sogenannte Sideroskop, welches äußerst delicat zu handhaben ist, und die nach astatischem Principe construirte Doppelnadel nicht ausgenommen, zur Auffindung und Nachweisung höchst geringer Spuren von Magnetismus, z. B. in Mineralien, in Salzen, Erzen ¹⁾ u. s. w. geeigneter und empfehlenswerther ist, als die so eben beschriebene. Deshalb nehme ich keinen Anstand, sie besonders auch den Mineralogen bestens zu empfehlen.

1) Ich besitze ein großes Stück gediegen Platin vom Ural, welches in Folge eines ganz unbedeutenden Eisenoxyduloxydgelialtes so schwach polarisch ist, daß dieß mittelst einer gewöhnlichen Nadel *kaum*, mittelst einer gleichnamig polarisirten aber sehr deutlich nachzuweisen ist.

Vielleicht, daß diese Nadel, mit einem ganz eigen construirten Multiplicator versehen, zu ganz subtilen elektromagnetischen Untersuchungen für noch geeigneter und zweckmäßiger möchte befunden werden, als die Doppelnadel!

Ueber die vortheilhafteste Construction gewöhnlicher
Stahlmagnete.

Wenn in unseren Handbüchern der Physik fast allgemein gelehrt wird, die aus *mehreren* Lamellen bestehenden Stahlmagnete seyen, um sie zur größtmöglichen Tragkraft zu steigern, so einzurichten, daß ihre *mittelste* Lamelle vor den übrigen etwas *hervorrage*, und daß jede einzelne Lamelle die nächste auf allen Punkten möglichst decke oder berühre, so beruht diese (ihrem Alter nach fast sanctionirte) Angabe jedenfalls auf einem Irrthume. Nicht bloß Theorie, sondern eine vieljährige Erfahrung hat mich bei Anfertigung kräftiger Stahlmagnete gelehrt, daß es, wenn es gilt die größtmöglichste Tragkraft bei denselben zu erzielen, unbedingt erforderlich ist, sämmtlichen Lamellen genau eine und dieselbe Länge zu geben, die Enden oder Pole vollkommen abzuschleifen, und diese dann mit einem genau schließenden, also ebenfalls *flach* abgeschliffenen Anker aus weichem Eisen zu versehen. Bei dieser Vorrichtung ist es ganz überflüssig, ja sogar nachtheilig, wenn die einzelnen Lamellen unter einander sich berühren, aus Gründen, die jedem Kundigen leicht einleuchten werden.

Würde man überdies bei Anfertigung zusammengesetzter Stahlmagnete weniger auf *dicke*, als auf *zahlreiche dünne* (höchstens zwei Pariser Linien dicke) Lamellen, die man durch Wachspapier absichtlich von einander trennte, Rücksicht nehmen, so würde sicherlich nicht nur die Klage, daß einzelne Lamellen, ihrer Dicke wegen, nicht gehörig und gleichförmig zu härten, folglich nicht stark zu magnetisiren seyen, sondern auch der

Uebelstand des Verziehens beim Härten der Lamellen, und endlich die so leicht erfolgende Abnahme der Tragkraft bei öfterem Gebrauche der Magnete, von selbst aufhören.

Magnete von eben erwähneter Einrichtung habe ich bereits mehrere unter Händen gehabt, die sich sämmtlich durch ihre bedeutende, selbst nach Jahre langem Gebrauche kaum merklich geschwächte, Tragkraft auszeichneten. In meiner unmittelbaren Nähe befindet sich ein solcher, aus *sieben*, ungefähr 9 Zoll langen, 2 Linien dicken und 1 Zoll breiten Lamellen bestehender Magnet, dessen einzelne Lamellen an der oberen Biegung durch dünne Holzstückchen von einander getrennt und nur ungefähr *zwei* Zoll oberhalb der Pole *dicht* aufeinanderliegen, der nach mehr als 20jährigem Gebrauche noch immer 60 Pfund zu tragen im Stande ist, also jedenfalls bei einem erneuerten frischen Magnetisiren ein *noch größeres* Gewicht zu tragen wird im Stande seyn.

Von der Richtigkeit des hier Gesagten wird man sich leicht überzeugen, wenn man sich einen kleinen, aus stählernen Uhrfedern zusammengesetzten Magnet, bei welchem jede Feder durch Papier von der andern getrennt ist, anfertigt, ihn auf die bekannte Art streicht, genau wiegt und dann seine Tragkraft mit der eines andern gleich schweren, aber aus *weniger* und *dickeren* Lamellen bestehenden Magneten vergleicht.

Ueber einige physiologische Wirkungen der Magnet- elektricität.

Jedenfalls ist es ein Gewinn für die Wissenschaft, wenn es gelingt Magnetelektisirmaschinen von kleinem Umfang, wie die des Hrn. Dr. Neeff, welche sich übrigens auch noch wegen ihrer Einfachheit und Wirksamkeit vortheilhaft auszeichnet, nicht blofs zu chemischen und physikalischen Untersuchungen, sondern auch zu physiologischen und therapeutischen Zwecken nutzbar zu

machen; gewiß wird jede hierauf sich beziehende Thatsache, sollte sie auch vorerst noch, einzeln betrachtet, als gering erscheinen, dennoch einiges Interesse gewähren.

Die Construction des Neeff'schen Magnetelektromotors kann ich wohl als bekannt voraussetzen, indem nicht nur Viele im Besitze dieses Apparates seyn werden, sondern auch die von dem Erfinder in diesen Annalen (Bd. XXXXVI S. 104) mitgetheilte Beschreibung davon werden gelesen haben.

Läßt man die beiden magnetelektrischen Pole sich in zwei Metallplatten enden, bringt diese in eine mit Wasser gefüllte lackirte Wanne und setzt den Apparat dann in Thätigkeit, so wird bekanntlich die zwischen diesen Polen befindliche Wasserschicht von dem elektrischen Fluidum durchströmt. Jeder Theil des menschlichen Körpers, den man in diese Wasserschicht einsenkt, wird natürlich, in Folge seiner besseren Leitungsfähigkeit, dem Wasser Elektrizität entziehen, mithin, seiner organischen Structur zufolge, so lange die Kette geschlossen ist, entweder in schwache Zuckungen gerathen oder heftig erschüttert werden, je nachdem die zu dem Apparate gehörige elektromagnetische Spirale aus einem verhältnißmäßig kurzem oder langem Drahte besteht. Die Zuckungen und Schläge mögen ganz den von einem Zitterrochen oder Zitteraale applicirten gleichen, und da bekanntlich letztere ebenfalls unter Wasser, und zwar selbst beim nicht eigentlichen Berühren jener Fische erfolgen, so scheint es, als ob das *Primum movens* der elektrischen Erschütterungen bei jenen Fischen *magnetelektrischer Natur* sey.

Wir wissen, daß einige Fische schon in ziemlichen Entfernungen vom Raja Torpedo, vom *Gymnotus electricus* u. s. w. durch elektrische Schläge im Wasser getödtet werden können, während andere *minder* stark von diesen Schlägen afficirt werden. Etwas ganz Aehnliches finden wir bei Menschen und Thieren, wenn diese dem

Einflüsse der gewöhnlichen Magnetelektricität ausgesetzt werden. Die Stärke und Kräftigung der Muskeln und Nerven wird hierbei jedenfalls eine nicht unbedeutende Rolle spielen. Uebrigens kenne ich Personen, die trotz ihres starken und kräftigen Körperbaues dennoch durch ganz schwache magnetelektrische Erschütterungen aufs Heftigste afficirt werden, während andere mit weniger starkem Körperbau, ohne ein besonderes Unbehagen zu verspüren, die kräftigsten magnetelektrischen Erschütterungen ziemlich lange auszuhalten vermögen. Ganz dasselbe habe ich auch bei einigen Fischen wahrgenommen, die ich dem sogenannten magnetelektrischen Bade mittelst oben erwähnten Apparats aussetzte. Während ich nämlich einige derselben oft Minuten lang mit nur wenigen Unterbrechungen in den magnetelektrischen Erschütterungskreis bringen konnte, ohne dafs es ihnen schadete, so sah ich doch andere, dem Augenscheine nach ganz gleich grofse Fische, bei oft ganz schwacher Wirkung des Apparates *fast augenblicklich* unter Zuckungen sterben. Im Ganzen genommen zeigen sich übrigens die ganz kleinen Fische verhältnifsmäfsig weniger empfindlich gegen elektrische Erschütterungen, als die etwas gröfseren. Die 4 bis 5 Zoll langen sogenannten Schmerlen gerathen, sobald der elektrische Strom das Wasser, worein man sie gesetzt, durchdringt, in starke Zuckungen, legen sich schnell auf die eine Seite und sterben gleich darauf, wenn man sie nicht augenblicklich der magnetelektrischen Stromwirkung entzieht.

Eine auffallende Erscheinung, die ich hierbei wahrgenommen, ist die, dafs bei allen, durch Magnetelektricität getödteten, namentlich bei ganz *kleinen* Fischen, das Blut augenblicklich nach dem *Kopfe* strömt; es häuft sich daselbst so schnell und stark an, dafs man es selbst mit unbewaffnetem Auge ganz deutlich wahrnehmen kann. Bei den Regenwürmern, die, beiläufig gesagt, ziemlich lange dem elektrischen Strome im Wasser ausgesetzt wer-

den können, ohne zu sterben, scheint die Anhäufung des Blutes nicht in dem Kopfe, sondern stets nur im *mittleren* Theile des Körpers stattzufinden. Blutegel zeigten, dem magnetelektrischen Wasserbade ausgesetzt, ein sehr zähes Leben; weit stärker wurden dagegen Kröten und Frösche davon afficirt.

Was endlich die Beförderung der Keimkraft schnell wachsender Blumenzwiebeln, die ich ebenfalls in geeigneten Gefäßen, dem magnetelektrischen Wasserbade aussetzte, betrifft, so getraue ich mir, wenigstens bis jetzt, noch kein Urtheil darüber zu fällen, obwohl es mir vorgekommen, als ob unter zwei gleich großen und gleich weit im Keimen fortgeschrittenen Blumenzwiebeln diejenige, welche ich täglich zwei Stunden hindurch dem elektrischen Wasserbade aussetzte, nach Verlauf von sechs Tagen im Wachsthum dem Augenscheine nach weit mehr fortgeschritten sey, als die, welche ich nur in gewöhnliches Wasser eingesetzt hatte. Da hier übrigens noch manches Andere in Betracht gezogen werden muß, um eines sicheren Schlusses gewiß zu seyn, so lege ich, wie gesagt, auf diesen im Ganzen genommen nur oberflächlich und noch lange nicht andauernd genug fortgesetzten Versuch kein besonderes Gewicht, obwohl, wenn die Beobachtungen Saussure's und Anderer richtig sind, daß elektrisirte Pflanzen kräftiger und schneller emporwachsen, diels gewiß durch Vermittlung des Neeff'schen Magnetelektromotors am besten und einfachsten wird nachgewiesen werden können.

Wie läßt sich die, sowohl bei chemischer Zersetzung, wie bei mechanischer Zerstörung gewisser Salze freiwerdende Elektrizität am besten nachweisen?

Befestigt man am kleinen Teller des Bohnenberger-Bennet'schen Elektroskops einen etwas starken Kupfer- oder Platindraht, der sich, zur bequemerer Aufnahme eines kleinen Platinschälchens, vorn ringförmig

erweitert, so erhält man einen Apparat, der sich besonders dazu eignet, die bei der Zersetzung oder Zerstörung gewisser Salze frei werdende Elektricität recht anschaulich zu machen. Ich werde hier einige Körper anführen, welche die erwähnte Eigenschaft in einem besonders hohen Grade zeigen, und dann noch einige Bemerkungen verwandten Inhalts daran anknüpfen.

Legt man ungefähr 6 bis 8 Gran vollkommen trocknes *citronensaures Silberoxyd* auf das mit dem Elektroskopteller in vollkommen metallischer Verbindung stehende Platinschälchen, und erhitzt dieses mittelst einer untergestellten einfachen Spirituslampe, so erfolgt in ganz kurzer Zeit die Zersetzung des Salzes unter starkem zischenden Geräusche. Entfernt man in dem Momente, wo die eigentliche Zersetzung *beginnt*, die Lampe, so schlägt das Goldblättchen im Apparate an, und giebt, wie oft man auch den Versuch anstellen mag, stets freiwerdende *negative* Elektricität zu erkennen. Auf dem Platinschälchen resultirt höchst fein zertheiltes metallisches Silber von weißgrauer Farbe. Ganz dasselbe findet bei *oxalsaurem Silberoxyd* statt, nur dafs die Zersetzung dieses Salzes mit einer etwas *stärkeren*, jedoch ebenfalls *ganz gefahrlosen* Verpuffung vor sich geht. Auf das Freiwerden von Elektricität bei der Zersetzung dieses letzteren Salzes hat bekanntlich schon Prof. Doebereiner früherhin aufmerksam gemacht ¹⁾. Unterwirft man das von Doebereiner zur mikrochemischen Darstellung des Rinnmann'schen Grüns empfohlene Gemisch ²⁾ von 1 Atom *salpetersaurem Kobaltoxydul*, 1 Atom *salpetersaurem Zinkoxyd* und 1 Atom *essigsaurem Zinkoxyd*, oder, was dasselbe Resultat giebt: ein Gemisch von 2 Atomen *salpetersaurem Zinkoxyd* und 1 Atom *essigsaurem Kobaltoxydul*, derselben Procedur, so bemerkt man, trotz dem,

1) Siehe dessen Beiträge zur physikalischen Chemie, Heft I S. 104.

2) Ebendasselbst, Heft II S. 69.

dafs die gegenseitige Zersetzung der einzelnen Salze unter starkem Zischen und unter heftigem Aufwallen des Zersetzungsproductes vor sich geht, nicht die geringste Spur von frei werdender Elektricität. Eben so war es mir nicht möglich Spuren von Elektricität nachzuweisen bei Zersetzung des *Knallgoldes*, des *pikrinsalpetersauren Baryts*, *Kalis* und *Natrons*, des *knallsauren Silberoxyds*, noch auch bei *oxalsaurem Quecksilber*; dagegen bemerkte ich bei der Zersetzung des *salpetersauren Kupferoxyd-Ammoniaks*, welche unter schwacher, ganz gefahrloser Verpuffung vor sich geht, einige Spuren von freiwerdender Elektricität.

Bedeckt man den Teller des Elektroskops, um ihn gegen Beschädigung zu schützen, mit einer dünnen Kupfer- oder Messingplatte, und legt auf diese locker in Stanniol gewickeltes *krystallisirtes salpetersaures Kupferoxyd*, durchlöchert die Stanniolhülle an einigen Stellen mittelst einer Nadel, und benetzt dann das Ganze mit einigen Tropfen Wassers, so sieht man ebenfalls, sobald die Zersetzung des Salzes beginnt, namentlich in dem Momente, *wo Funken sichtbar werden* und salpetrigsaure Dämpfe emporsteigen, *negative* Elektricität frei werden.

Ich war begierig zu sehen, ob nun auch wohl im Momente des *Festwerdens* oder *Krystallisirens* gewisser Salze Elektricität am Elektroskope möchte nachgewiesen werden können, und stellte zu dem Ende folgende, die interessantesten Resultate darbietenden Versuche an. Ich brachte in das vorhin genannte, mit dem Teller des Elektroskops in unmittelbarer Verbindung stehende Platinschälchen *krystallisirtes schwefelsaures Kupferoxyd-Kali*, erhitzte dieses Salz mittelst einer untergestellten einfachen Spirituslampe so lange, bis dasselbe sein Krystallwasser gänzlich verloren, und sich durch und durch in sogenanntem glühenden Flusse befand. Entfernte ich dann, nach Eintritt dieses Zeitpunktes, schnell die Lampe,

so erfolgte innerhalb einiger Secunden schon die Krystallisation der ganzen Masse, jedoch bemerkte ich niemals ein Freiwerden von Elektrizität; hatte dagegen die Masse bereits ein festes krystallinisches Gefüge angenommen, und fing unter hörbarem Knistern die Krystallgruppe an sich zusammenzuziehen, und nach und nach von selbst zu zerreißen, so gab das leicht bewegliche Goldblättchen des Apparats stets ganz entschieden freiwerdende *positive* Elektrizität zu erkennen, und zwar so oft, als durch die von selbst erfolgende Zusammenziehung der Krystallmasse *Risse* oder *Sprünge* in den einzelnen Krystallpartikeln entstanden. Sobald aber die Masse bereits angefangen in Staub zu zerfallen, hörte die Elektrizitätsentwicklung auf. Bekanntlich zerfällt erwähntes Salz, indem es sich von den Wänden des Platinschälchens ablöst, ganz in Staub, und läßt sich nun, da es wasserleer geworden, zu angeführtem Versuche *so oft als man will* anwenden, ohne dafs es jene von mir aufgefundene Eigenschaft im Mindesten verliert.

Seines Krystallwassers beraubtes *essigsäures Natron*, und in etwas schwächerem Grade, auch *essigsäures Kali* haben bekanntlich, nachdem sie in sogenannten glühenden Flufs versetzt worden, die Eigenschaft, im Momente des Erkalteus aus ihrem Innern grofse, ziemlich regelmäfsig gebildete Krystalle wie Pilze plötzlich hervorschiefsen zu lassen; ich habe aber dabei niemals auch nur die geringsten Zeichen von Elektrizität wahrnehmen können.

Was das Auftreten der Elektrizität bei vorhin genanntem *schwefelsaurem Kupferoxyd-Kali* betrifft, so bin ich geneigt, diefs als einen bestätigenden Beweis davon anzusehen, dafs nicht sowohl im Momente der *Bildung* eines Krystalls Elektrizität oder Licht frei werden, sondern vielmehr nur dann, wenn ein *bereits gebildeter Krystall* einen andern *berührt, verletzt* oder *zerstört*. Die glänzenden Lichterscheinungen, die man, nach Hrn. Prof. H. Rose's Beobachtung, beim langsamen Erkalten ei-

ner Lösung der glasartigen arsenigen Säure wahrnimmt, entstehen nicht eigentlich bei der *Bildung* eines Krystalls, sondern, wie dies auch bereits früher schon von meinem würdigen vormaligen Lehrer, dem Hrn. Prof. Schweigger brieflich gegen mich ausgesprochen worden ist, bei der *Berührung* eines Krystalls durch einen im Wachsthum begriffenen anderen naheliegenden Krystall, also bei der *Verletzung* des einen durch den andern *während* des Krystallisirens. Alle diese Erscheinungen dürften sonach wohl zu einer und derselben Klasse gehören, und denen anzureihen seyn, welche beim Reiben zweier Quarzstücke, selbst unter Wasser, beim Zerbrechen des krystallisirten Zuckers, beim Spalten des Glimmers u. s. w., wo überall Elektricität nachweisbar ist, sichtbar werden.

Ueber eine neue merkwürdige Eigenschaft gewisser Mangansalze, bei ihrer Zersetzung durch Galvanismus, auf Platinflächen einen prächtigen, ziemlich festhaftenden *monochromatischen* Ueberzug zu erzeugen.

Nobili bediente sich bekanntlich, um im Kreise einer Volta'schen Säule eine Flüssigkeit zu zersetzen, eines Handgriffs, dem ähnlich, welchen Wollaston anzuwenden pflegte, um Wasser durch gewöhnliche Reibungselektricität zu zerlegen, d. h. er liefs die eine Elektrode sich in eine kleine runde Platinscheibe, die andere in einen überaus feinen zugespitzten Platindraht münden, näherte dann beide Elektroden bis auf einige Linien und brachte dann die zu zersetzende Salzlösung dazwischen. Hier sah er nun, wenn er als *positive* Elektrode eine *Platinschale* oder ein *Platinblech*, und als *negative* Elektrode einen zugespitzten *Platindraht* in Anwendung gebracht hatte, jene merkwürdigen, mit den mannichfaltigsten Farben prangenden Ringe entstehen; die einen Jeden, wer sie auch nur ein einziges Mal in ihrer größten Vollendung und Reinheit gesehen, mit freu-

digem Erstaunen erfüllen, und die ihm zu Ehren Nobili'sche *Figuren* genannt worden sind.

Nur wenige Physiker haben sich nach Nobili's Tode mit der Erzeugung und Vervollkommnung dieser *Figuren* beschäftigt, und es ist daher erklärlich, warum das von dem Entdecker mit in's Grab genommene Geheimniß, *monochromatische Ueberzüge* auf Metallflächen durch Galvanismus hervorzurufen, bis jetzt noch immer unenthüllt geblieben ist. Ich glaube indess den Schlüssel hierzu aufgefunden zu haben, und beeile mich daher, in gegenwärtigen Zeilen mein dabei befolgttes Verfahren zu veröffentlichen.

Was die von Nobili zuerst beobachteten Erscheinungen an sich betrifft, so glaubte dieser geniale Forscher, daß jene farbigen Ueberzüge lediglich durch die Natur des *metallischen Leiters* bedingt würden, und zwar vorzugsweise desjenigen, auf welchem die Farbenringe sich darstellen. Nach meiner Ueberzeugung sind jedoch diese, am glänzendsten auf der *positiven* Elektrode sich einstellenden Farbenringe, nicht bloß von der Natur des *metallischen Leiters*, sondern auch von der Natur der der Zersetzung unterworfenen *Metallsalzlösung* abhängig, wie ich dieß sogleich an einigen Mangansalzen nachweisen werde. Uebrigens habe ich gefunden, daß wenn man, statt einer *Platinschale*, eine Schale von *Neusilber* (Argentan) und als flüssigen Leiter basisch oder neutrales essigsaurer Bleioxyd anwendet, die Farbenringe mit eben dem Glanze darauf hervortreten, wenn anders nur das Neusilber vorher gehörig polirt worden war. Außerdem habe ich bemerkt, daß, falls der *negativen*, aus einem zugespitzten Platindrahte bestehenden Elektrode irgend ein anderer schwacher Leiter, *metallischer* oder *nichtmetallischer* Natur, substituiert, z. B. eine zugespitzte, wohlausgeglühte *Buxbaumkohle* oder ein zugespitzter *Graphitstift* angewendet wird, ganz dieselben Erscheinungen hervorgerufen werden können.

Was nun den von mir construirten, zur Hervorbringung der monochromatischen Ueberzüge auf Platin angewandten Apparat betrifft, so will ich denselben, so gut es ohne Zeichnung geschehen kann, hier etwas näher beschreiben ¹⁾. In ein, etwa einen Zoll dickes, sechs Zoll im Durchmesser haltendes rundes Brett sind auf der oberen Fläche zwei, 3 Linien im Durchmesser haltende und $\frac{1}{2}$ Zoll tiefe Löcher gebohrt, und zwar das eine *a* unmittelbar am Rande, das andere *b* genau im Centrum des Brettes. Diese Vertiefungen, welche mit Quecksilber gefüllt werden, communiciren durch einen an seinen zwei Endpunkten amalgamirten Kupferdraht, der vom Boden des Loches *a* quer durch's Brett nach dem Boden des Loches *b* eingeschoben ist. Von dem, dem Loche *a* gerade gegenüberstehenden Rande des Brettes erhebt sich ein viereckiger oder runder, sechs Zoll hoher Holzstab, an welchem sich ein aus Messing gearbeiteter Schieber *c*, der genau den Holzstab umgiebt, an diesem auf- und abbewegen läßt. An der dem Centrum des Brettes zugekehrten Seite dieses Schiebers ist ein etwas starker Messingdraht in horizontaler Richtung eingeschraubt oder angelöthet, der bis über die Mitte des Brettes hinüberraagt, dessen Ende sonach unmittelbar über der Vertiefung *b* zu stehen kommt. Dieses über *b* befindliche Ende des Drahtes gleicht einer kleinen Zange oder Zwiinge, welche einen senkrecht, gerade auf *b* herabgehenden auf- und abwärts verschiebbaren, ungefähr 3 bis 4 Zoll langen Messingdraht *d* umfaßt, der an seinem unteren, dem Loche *b* zugewendeten Ende einen verticalen Einschnitt hat, um darin, mittelst eines an derselben Stelle angebrachten kleinen Schraubchens, einen zugespitzten Platindraht oder ein Platinblech fest

1) Für Diejenigen, welche sich einen solchen Apparat anzuschaffen Willens sind, bemerke ich, daß derselbe von Hrn. Peter Desaja, Mechanikus in Heidelberg, und vom Hrn. Joh. Val. Albert Sohn hier in Frankfurt a. M. zu beziehen ist.

einklemmen zu können. Am Schieber *c* ist übrigens noch ein kleines Metallnöpfchen *e*, welches mit einigen Tropfen Quecksilber gefüllt wird, angelöthet. Dieses ist das Hauptgestell des kleinen Apparates.

Außerdem ist nun aber noch eine runde, mit einem senkrecht stehenden, 1 Zoll hohen Rande versehene, ungefähr 3 bis 4 Zoll im Durchmesser haltende Glasschale zur Aufnahme der zu zersetzenden Metallsalzlösung nöthig. Diese Glasschale ist im Centrum durchbohrt; in die kleine, kaum $\frac{1}{4}$ Linie im Durchmesser betragende Oeffnung ist ein, ungefähr noch $\frac{1}{4}$ Zoll unterhalb des Glasbodens hervorragender Platindraht, an dessen, dem Innern des Glases zugewandten Ende ein 1 Zoll im Durchmesser haltendes rundes Platinblech hart angelöthet ist, fest eingekittet. Setzt man sonach das Glaschälchen mit seinem aus dem Centrum hervorragenden Platindraht auf die mit Quecksilber gefüllte Oeffnung *b*, und auf das kleine runde Platinblech ein mit einer Metallsalzlösung gefülltes flaches und vollkommen blankes Platinschälchen, senkt dann den positiven Poldraht in die gleichfalls mit Quecksilber gefüllte Vertiefung *a*, schiebt dann den zugespitzten, in den Messingdraht *d* unten eingeklemmten Platindraht so weit herab, daß seine Spitze, die Metallsalzlösung *berührend*, noch ungefähr 2 bis 3 Linien von dem Boden des Platinschälchens absteht, und senkt endlich, wenn alles dieses so vorge richtet ist, auch den negativen Poldraht in das mit Quecksilber gefüllte Metallnöpfchen *e*, so ist klar, daß die elektrische Kette, in der jetzt das *Platinschälchen* die *positive*, und der *Platindraht* die *negative* Elektrode bildet, durch die Salzlösung geschlossen ist. Es beginnt daher augenblicklich die Zersetzung der zu dem Versuche angewandten Salzlösung, und zwar zeigen sich, je nachdem man dieses oder jenes Salz der Prüfung unterworfen, und je nachdem man die negative Elektrode in eine Spitze oder in eine horizontale flache Scheibe münden

den läßt, an der Innenseite des Platinschälchens die mannichfaltigsten Farbenringe oder die schönsten monochromatischen Ueberzüge. Uebrigens hängt die Schönheit der Farbenringe und der einfarbigen Ueberzüge auch ganz besonders ab von der zu diesen Versuchen dienenden mehr oder minder stark wirkenden Volta'schen Säule. Am geeignetsten finde ich eine aus vier Plattenpaaren bestehende Säule (jede Platte 36 Quadratzoll haltend) die mit, durch schwefelsäurehaltiges Wasser (1 Gewichtstheil Schwefelsäure auf 10 Theile Wasser) benetzte Pappscheiben ganz so, wie Dr. Neeff im Januarhefte dieser Annalen, Jahrg. 1839, angegeben hat, aufgebaut ist.

Doch nun zu der in der Ueberschrift genannten merkwürdigen Eigenschaft gewisser Mangansalze.

Nach unzähligen Versuchen mit den mannigfaltigsten Stoffen ist es mir endlich gelungen, bei der auf hydroelektrischem Wege eingeleiteten Zersetzung einiger mit organischen Säuren gebildeter Manganoxydulsalze auf, aus Platin bestehenden, mit der positiven Elektrode in Verbindung gesetzten Blechen oder Schalen die schönsten monochromatischen Ueberzüge hervorzubringen. Man nahm bisher fast allgemein an, daß es hauptsächlich die *Form* der *negativen* Elektrode sey, welche einen besonderen Einfluß auf die äußere Gestaltung der Nobili'schen Figuren ausübe; wenn dieß nun auch im Ganzen genommen nicht völlig in Abrede gestellt werden kann, und man namentlich weiß, daß mit einem scharf *zugespitzten* Platindrahte ohne Ausnahme nur *ringförmige* Figuren zu erlangen sind, so habe ich doch gefunden, daß diese Annahme, namentlich bei der Zersetzung gewisser Manganoxydulsalzlösungen, einigen Modificationen unterworfen ist. Denn bedient man sich zu dem Versuche einer Lösung von *hippursäurem*, *essigsäurem* oder *bernsteinsäurem Manganoxydul*, so wird man, selbst wenn als negative Elektrode ein haardünner Platindraht

angewandt wird, dennoch niemals farbige *Ringe*, sondern stets nur *einfarbige* Ueberzüge auf der flachen, in ein Platinblech ausmündenden positiven Elektrode hervorgehen sehen, eine Eigenthümlichkeit, die ich bis jetzt nur bei den so eben angeführten *Manganoxydulsalzen* wahrgenommen habe; es scheint übrigens, daß diejenigen Metalle, von denen wir mit Zuverlässigkeit wissen, daß sie bei Aufnahme einer gewissen Menge Sauerstoff *Ueberoxyde* bilden, zur Erzeugung der Nobili'schen Figuren, in ihren Salzlösungen am geeignetsten sind, wenigstens finde ich dies bei den *Blei-* und *Mangansalzen* vollkommen bestätigt.

Ich führte so eben an, daß bei Anwendung einiger Mangansalze zur Erzeugung monochromatischer Ueberzüge die Gestalt der *negativen* Elektrode etwas Unwesentliches sey; indess empfehle ich, sobald es Einem um Erlangung eines auf *allen Punkten* der positiven Elektrode *vollkommen gleich stark nüancirten monochromatischen Ueberzuges* zu thun ist, sich statt eines Platindrahtes, vielmehr eines parallel der positiven Elektrode gestellten *flachen* runden Platinscheibchens von der Größe und Gestalt eines Kreuzers oder Kupferpfennigs als *negative* Elektrode zu bedienen.

Was endlich die Concentration der von mir angewandten Manganoxydulsalzlösungen betrifft, so läßt sich darüber nichts Bestimmtes angeben, indem hier jeder Experimentator das richtige Verhältniß selbst erst durch den Versuch ermitteln muß, denn es richtet sich die Concentration der Salzlösung ganz nach der mehr oder minder stark zersetzenden Kraft der kleinen Volta'schen Säule; operirt man nämlich mit einer frisch in Stand gesetzten Säule, so bedarf es einer nicht sehr concentrirten Salzlösung; ist die Kraft der Säule indess durch längeren Gebrauch bereits geschwächt, so wird man sich mit Vortheil nur einer möglichst gesättigten Salzlösung

bedienen können. Ein ungefähres Verhältniß möchte bei ziemlich stark wirkender Säule etwa folgendes seyn:

1 Gewichtsth. schwefelsaures Manganoxydulkali in 12 Th. Wasser,

1 Gewichtsth. Chlormangan in 8 Th. Wasser,

1 - - - - - essigsäures Manganoxydul in 15 Theilen Wasser,

1 Gewichtsth. bernsteinsaures Manganoxydul in 16 Th. Wasser,

1 Gewichtsth. hippursaures Manganoxydul in 12 Th. Wasser gelöst.

Wendet man zu dem Versuche eine *essigsäure* Manganoxydullösung an, so sieht man, mag die negative Elektrode in einen spitzen Platindraht oder in ein flaches, horizontal in die Salzlösung getauchtes Plättchen desselben Metalles münden, dieser Elektrode gerade gegenüber, d. h. auf dem vollkommen spiegelblanken, zuvor mit Schwefelsäure gehörig gereinigten Platinbleche oder der Platinschale, die als positive Elektrode dient, keine concentrischen Kreise entstehen, sondern die ganze Platinfläche überzieht sich nach und nach, und zwar ziemlich schnell, abwechselnd mit den mannichfaltigsten Farben, unter denen besonders die *goldgelbe* Farbe, die *Purpurfarbe* und die *grüne* Farbe höchst prachtvoll erscheinen. Will man also die Platinfläche, z. B. mit einer Purpurfarbe überziehen, so braucht man nur, sobald das Platinblech auf allen Punkten seiner Oberfläche diese Farbe angenommen, den negativen Polardraht aus dem Metallnäpfchen *e* hervorzuziehen, d. h. die elektrische Stromwirkung zu unterbrechen. Bedient man sich des *hippursäuren* Manganoxyduls, so erscheint das elektropositive Platinblech anfänglich *auf seiner ganzen Oberfläche wie vergoldet*, läßt man aber die Säule längere Zeit zersetzend auf die Salzlösung einwirken, so entsteht die prächtigste, mit Gelb und Blau untermengte *Purpurfarbe*; besonders lebhaft aber tritt die Farbe der so be-

handelten Metallplatte erst dann hervor, wenn letztere mit destillirtem Wasser abgespült und mit weichem Fließpapier vorsichtig abgetrocknet worden ist. Das *bernsteinsaure* Manganoxydul und das *schwefelsaure Manganoxydulkali* verhalten sich ähnlich dem essigsauren Salze, d. h. es treten, namentlich bei Anwendung des *bernsteinsäuren* Salzes, ebenfalls keine concentrischen *Ringe*, sondern abwechselnd die mannichfaltigsten, durch die Kunst gewiss kaum nachzuahmenden *einfarbigen Ueberzüge* hervor, unter denen besonders der *purpurfarbige*, der *goldgelbe* und der *grüne* einen herrlichen Anblick gewähren. Das *Manganchlorür* erzeugt, wenn es dem elektrischen Strome ausgesetzt wird, gerade so wie das *essigsaure Bleioxyd*, concentrische, aber *weit breitere* Kreise als das letztere, und dabei von einer so ausgezeichneten Schönheit, daß ich nie etwas Schöneres der Art bei ähnlichen Versuchen gesehen zu haben mich entsinne. Die Uebergänge der Farbentöne sind ungemein zart und von großer Mannichfaltigkeit, indess sind: die Purpurfarbe, die grüne, goldgelbe und blaue die vorherrschenden, während das ganze Kreissystem von einer ungewöhnlich großen goldgelb gefärbten Zone ringsum eingefasst erscheint.

Wahrlich, man muß alle diese vor den Augen des Experimentators wie durch einen Zauberstab hervorgehenden, höchst überraschenden Farbenerscheinungen selbst gesehen haben; denn durch eine bloße Beschreibung erhält man nur ein ganz nothdürftiges Bild!

Unter allen von mir geprüften Salzen, die leicht, der Zahl nach, die doppelte Menge der von Nobili untersuchten, übersteigen mögen, habe ich keins gefunden, welches hinsichtlich der Farbenpracht seiner Zersetzungsproducte, dem *essigsauren* und *bernsteinsäuren Manganoxydul* an die Seite gesetzt zu werden verdiente.

Weiß man ungefähr innerhalb welcher Zeit, z. B. bei Anwendung des *hippursäuren* Manganoxyduls, die

goldgelbe Farbe oder die Purpurfarbe auf der Platinplatte oder Platinschale den höchsten Grad der Reinheit zeigt, so kann man bei einiger Uebung mit Leichtigkeit die Oberfläche eines blanken Platinbleches mit goldgelb gefärbten, purpurnen und dergl. Namenszügen und Zeichnungen versehen, indem man nur nöthig hat, die mit farbigen Schriftzügen zu versehende Platinfläche ganz dünn mit Talg zu überziehen, dann mit einer Nadel oder irgend einem andern spitzigen Instrumente darauf zu schreiben oder zu zeichnen, und endlich eine so behandelte Platte auf das im Centrum der Glasschale eingekittete kleine runde Platinblech aufzulegen, mit essigsaurer Manganoxydullösung 3 bis 4 Linien hoch zu übergießen, und dann die galvanische Kette durch Eintauchen der negativen Elektrode in die Salzlösung zu schließen. Je nach der Länge der Einwirkung des Stromes erscheinen dann die von Talg entblößten Stellen der Platinplatte entweder goldfarbig, purpurn, grün oder blau. Es ist dieß im wahren Sinne des Wortes eine *elektrische Metallographie*. — Nichts nimmt sich schöner aus, als eine etwa 2 bis 3 Zoll im Durchmesser haltende runde und dabei etwas flache Platinschale auf diese Weise mittelst essigsaurer Manganoxydullösung scheinbar zu vergolden, ein Versuch, den ich, wie alle übrigen vorhin genannten, wenn von den Zersetzungen der Flüssigkeiten durch Galvanismus die Rede ist, in meinen Vorlesungen anzustellen pflege. Es ist ergötzlich zu sehen, wie gewöhnlich schon innerhalb einer halben bis ganzen Minute das Schälchen den schönsten reinsten Goldglanz zeigt, der überdieß so fest haftet, daß man ihn nur durch sehr starkes Scheuern mittelst Sand zu entfernen im Stande ist.

Ueber den Einfluß des Aggregatzustandes gewisser Salze auf die Leitung und Erregung thermo-elektrischer Ströme.

Da bekanntlich *Leitung, ohne Zersetzung*, wenn die Intensität eines elektrischen Stromes eine gewisse

Größe nicht überschreitet, bei vielen Körpern stattfindet, so schien es mir der Mühe werth durch Versuche auszumitteln, wie sich wohl verschiedene wasserfreie, im sogenannten glühenden Flusse befindliche Salze zu thermoelektrischen Strömen verhalten möchten. Ich habe hierbei Resultate hervorgehen sehen, die denen von Andrews (diese Annalen, Bd. XXXI S. 164) mitgetheilten nicht nur als Bestätigung dienen können, sondern vielleicht auch noch beitragen dürften, die Aufmerksamkeit der Physiker auf eine Klasse von Erscheinungen zu lenken, die in vielfacher Beziehung wichtig, und eben deshalb einer allseitigen oder doch mehrseitigen Prüfung und Beachtung für werth geachtet werden möchten. Wir wissen, daß durch bloßen *Contact* zweier heterogener *Metalle*, durch den *Contact* eines *Metalles* und einer *Flüssigkeit*, ferner in Folge *chemischer Action*, ferner durch *Temperaturdifferenz zweier Metalle* u. s. w. Elektrizität auftritt; es fragt sich nun: »kann wohl auch die Temperaturdifferenz zwischen einem *Metalle* und einem *wasserfreien*, im sogenannten glühenden Flusse befindlichen *Salze*, die beide *keine chemische Affinität* zu einander haben, einen *thermo-elektrischen Strom* bedingen.«

Die Ansichten der Naturforscher sind in diesem Punkte sehr getheilt. Bisher hat man fast allgemein angenommen, daß ein thermo-elektrischer Strom nur dann auftreten könne, wenn eine *ununterbrochene metallische Continuität* des Bogens stattfindet. Werde z. B. ein Blatt Papier, ein Goldschlägerhäutchen oder eine mit einer Salzlösung benetzte Pappscheibe, oder Wasser zwischen die Metalle am Berührungspunkte geschoben, so werde alle Wirksamkeit aufgehoben. Dagegen sey die Wirkung um so größer, je vollkommener die metallische Continuität sey; größer daher, wenn die heterogenen Metalle an einander geschmolzen seyen, als wenn sie nur äußerlich in Berührung ständen. Die Erfahrung hat

mir nun aber gezeigt, daß es eine große Anzahl wasserfreier Salze giebt, die im sogenannten glühenden Fluß gebracht, und dann in eine sehr wirksame thermoelektrische Kette eingeschaltet, dadurch den thermoelektrischen Strom nicht im Mindesten aufheben; ja aus einigen vorläufig angestellten Versuchen habe ich sogar die Ueberzeugung gewonnen, daß wenigstens *einige* von jenen in Fluß gebrachten Salzen, hinsichtlich ihrer Erregungs- und Leitungsfähigkeit manchen *Metallen* kaum nachstehen.

Bis jetzt habe ich hinsichtlich des thermoelektrischen Verhaltens dieser Salze zu Metallen vorerst nur mit *Platin* (einem Metalle, welches bekanntlich von den meisten Salzen nicht chemisch afficirt wird) Versuche angestellt, aber auch hier schon manche interessante Resultate hervorgehen sehen. Ich habe, ganz übereinstimmend mit den Beobachtungen von Andrews, gefunden, daß der thermoelektrische Strom, welcher beim Contact des Platins mit den in Fluß gebrachten Salzen entsteht, und der vielleicht bezeichnender: *thermo-hydro-elektrischer Strom* genannt werden könnte, bei einigen Salzen, von diesen zum Platin, bei anderen vom Platin zu den Salzen übergeht, je nachdem nämlich die Temperatur des Platindrahts oder die des in Fluß gebrachten Salzes höher war.

Ganz in diese Kategorie gehören gewiß auch die von Becquerel in seinem *Traité de l'électricité* angeführten Beobachtungen, von denen er anführt, daß wenn er die beiden aus Platin bestehenden Enden eines Galvanometerdrahts in Salpetersäure eintauche, und unter diesen Umständen elektrisches Gleichgewicht bestehe, dieses jedenfalls gestört werde, im Fall man eines dieser Platinenden aus der Flüssigkeit hervorziehe, *erhitze* und dann wieder eintauche. Den hierbei durch die Galvanometernadel ganz deutlich angezeigt werdenden Strom betrachtet Becquerel ebenfalls als einen *thermo-elek-*

trischen, und obgleich Prof. Schönbein in diesen Annalen, Bd. XXXV S. 272, dieser Ansicht nicht beipflichtet, sondern außerdem auch noch durch besondere interessante Versuche darzuthun bemüht ist, daß die in allen diesen Fällen auftretenden Ströme als aus vortübergehenden *chemischen Veränderungen* in der Flüssigkeit entstehend zu betrachten seyen, so glaube ich doch aus den von mir mit in glühenden Fluß gesetzten Salzen angestellten Versuchen schließen zu dürfen, daß die dabei auftretenden Ströme rein *thermo-elektrischen* Ursprungs sind. Selbst die Versuche des Prof. Dulk und Moser ¹⁾ scheinen mir hierher zu gehören; beide führen zwar an, daß bei Aufeinanderwirkung von in einer U-förmig gebogenen Glasröhre in Fluß gebrachtem Bleioxyd und Antimonoxyd ein Strom entstehe, und daß dieser Strom nicht anders als in Folge der chemischen Verbindung jener zwei heterogenen Körper auftreten könne, aber ich bin der unvorgreiflichen Ansicht, daß dieser Strom eigentlich nur in Folge des *Flüssigwerdens* beider Oxyde auftritt; denn würde man den Versuch *blos mit Bleioxyd*, oder, statt dessen, *blos mit Antimonoxyd* anstellen, so würde man finden, daß beim Einsenken der beiden mit Platinspitzen versehenen Galvanometerdrähte in das geschmolzene (und eben deshalb leitend gewordene) Oxyd, ebenfalls ein Strom entsteht. Hier haben wir es also mit einem Metalle und mit einem in glühenden Fluß gebrachten Oxyde zu thun, bei deren ungleicher Erwärmung im Momente der Berührung ein Strom bemerkbar wird.

Ich habe eine Menge Salze hinsichtlich ihrer thermo-elektrischen Erregungs- und Leitungsfähigkeit mittelst eines sehr empfindlichen, mit Doppelnadel versehenen Galvanometers geprüft, will jedoch, ehe ich zu der einzelnen Aufzählung derselben übergehe, zuvor erst noch

1) Diese Annalen, Bd. XXXII S. 94.

das Verfahren, dessen ich mich dabei bediente, in der Kürze angeben.

Zur Prüfung der Leitungsfähigkeit für thermoelektrische Ströme bediente ich mich einer aus 48 Antimon-Wismuthstangen (jedes Element 4 Zoll lang und 4 Linien dick) bestehenden Säule, befestigte an ihren äußersten Enden starke, gleich lange, aus demselben Stücke geschnittene Platindrähte, die ich dann in das in glühenden Flufs gebrachte Salz, nebst den ebenfalls mit Platinspitzen versehenen Galvanometerdraht einsenkte; hierauf ward die eine Seite der thermoelektrischen Säule mittelst eines aufgelegten heißen Eisens erwärmt, und die entgegengesetzten Löthstellen durch angefeuchtetes Fließpapier abgekühlt. Das Salz wurde in einem Platinschälchen über der Spirituslampe stets so lange erhitzt, bis es wasserfrei geworden und sich im glühenden Flusse befand. Außerdem waren an den äußersten Spitzen sämmtlicher Platindrahtenden, um eine unmittelbare Berührung unter sich sowohl wie mit dem das Salz enthaltenden Platinschälchen unmöglich zu machen, Glaskügelchen angeschmolzen.

Bei der Prüfung der als Erreger thermo-elektrischer Ströme sich eignenden Salze ward so verfahren, daß ich das eine Ende des Galvanometerdrahtes unmittelbar in die kleine, ziemlich tiefe Platinschale, in welcher ich das zu prüfende Salz durch eine untergestellte Weingeistlampe entwässerte und in glühenden Flufs brachte, münden liefs, und dann das andere aus Platin bestehende Ende des Galvanometerdrahts in das geschmolzene Salz einsenkte. Zur Vermeidung einer unmittelbaren Berührung des Platindrahts mit der Platinschale hatte ich auch hier die so eben erwähnte Vorrichtung getroffen und an die äußersten Spitzen der Drähte mittelst eines Löthrohrs kleine Glaskügelchen angeschmolzen.

Da es hier nicht meine Absicht ist, den in Rede stehenden Gegenstand erschöpfend zu behandeln, so will

ich auch nicht in das eigentliche Detail der Versuche eingehen, sondern mich lediglich nur auf Mittheilung der als *Leiter* und *Erreger* thermoelektrischer Ströme gleich vortheilhaft sich auszeichnenden Salze beschränken, Denjenigen die weitere Verfolgung der Versuche überlassend, die mehr Zeit und Kräfte darauf zu verwenden im Stande sind als ich.

An der Spitze der von mir geprüften Salze steht das *phosphorsaure Natron-Ammoniak* (das sogenannte mikrokosmische Salz, dessen man sich zu Löthrohrversuchen bedient), hierauf folgt das *schwefelsaure Kupferoxydkali*, das *essigsaure Natron* (jedoch nur leitend und erregend, von dem Momente an, wo das Salz seines Krystallwassers beraubt worden, was übrigens von *allen* den hier bereits genannten und noch zu nennenden Salzen ebenfalls gilt; denn im *wasserhaltigen* Zustande verhalten sie sich sämmtlich elektrisch *indifferent*), das *salpetersaure Ammoniak*, *Borax*, *saures chromsaures Kali*, *essigsaures Kali*, *salpetersaures Kali*, *salpetersaures Natron* u. s. w.

Dafs übrigens, wenn beim Einsenken des *kalten* Galvanometerdrahts in das geschmolzene wasserfreie Salz die Galvanometernadel z. B. eine westliche Ablenkung zeigte, die Nadel eine entgegengesetzte Richtung annimmt, wenn der Draht, statt kalt, im *rothglühenden* Zustande eingesenkt wird, darf nicht auffallen, da wir ja bei der Berührung zweier heterogenen *Metalle*, indem wir das eine erkälten oder erhitzen, ganz dieselbe Erscheinung hervorrufen können. Ein ganz räthselhaftes Verhalten ist mir indess beim *salpetersauren Natron* vorgekommen. Hat man nämlich dieses Salz bereits in glühenden Fluß gesetzt und senkt dann den einen Galvanometerdraht in die geschmolzene Masse, während man mit dem Erhitzen der das Salz enthaltenden Platinschale, die mit dem andern Galvanometerdrahte in Verbindung steht, fortfährt, so sieht man die Nadel nach *Westen* abweichen; erhitzt

man nun aber schnell an irgend einer Stelle den eingesenkten *Galvanometerdraht* oder den mit dem andern Galvanometerdraht in Verbindung stehenden *Stiel* des Platinschälchens bis zum Rothglühen, so findet in *beiden* Fällen eine Abweichung der Nadel nach *Osten* statt.

Andere von mir geprüfte Körper, wie z. B. Paraffin, Cerin, Stearinsäure, Cetin, Cholesterin, Schwefel, Naphthalin u. s. w. verhalten sich als völlige Nichtleiter und Nichterreger thermoelektrischer Ströme. Die meisten Chlormetalle verhalten sich im geschmolzenen, wasserfreien Zustande zwar ganz so, wie die zuerst genannten, die Elektrizität leitenden und erregenden Salze, z. B. Chlorzink, Chlorcadmium, Kupferchlorür u. dergl.; indess bin ich der Ansicht, daß bei allen diesen Chloriden, welche so leicht in höherer Temperatur Chlor entbinden, der Chemismus eine nicht unbedeutende Rolle bei der Elektrizitätserregung spielt, daß folglich diese Chloride mit jenen zuerst genannten gegen Platin sich chemisch ganz indifferent verhaltenden Salzen in dieser Hinsicht nicht in eine und dieselbe Kategorie gestellt werden dürfen.

Ueber Peltier's Versuch, Kälte zu erzeugen bei Hindurchleitung eines hydro-elektrischen Stromes durch ein thermo-elektrisches Plattenpaar.

Gleich nach Bekanntwerdung jener höchst interessanten Entdeckung Peltier's, bei Hindurchleitung eines nach einer gewissen Richtung gehenden hydroelektrischen Stromes durch ein thermoelektrisches Plattenpaar, eine Temperatur-*Erniedrigung* hervorzurufen, stellte ich mit einem Differentialthermometer, durch dessen eine Kugel ein zusammengelötheter Antimon-Wismuthstreif luftdicht geführt worden war, geeignete Versuche an, und fand die seltsame, höchst überraschende Beobachtung Peltier's, sobald ich den positiven Strom vom Wismuth zum Antimon gehen liefs, vollkommen bestätigt, indem

ich bei der den Versuch am besten begünstigenden, weder zu starken noch zu schwachen Stromkraft eine Temperatur-Erniedrigung von beinahe $3\frac{1}{2}^{\circ}$ R. schnell eintreten sah; auch gelang es mir in Verbindung mit Hrn. Kefßler-Gontard, mittelst der vom Prof. Lenz in Petersburg angegebenen Vorrichtung, eine kleine Quantität Wasser von einer Temperatur von ungefähr $+1^{\circ}$ R. in kurzer Zeit innerhalb eines geheizten Zimmers, jedoch unter Befolgung der von Lenz angegebenen Vorkehrungen; vollständig in *Eis* zu verwandeln.

Ueber Wärmeerzeugung in starren Körpern durch plötzliche Erkältung.

Prof. Fischer stellte bekanntlich zuerst die Behauptung auf, dafs, wenn man einen Metallstreifen, der an dem einen Ende glühend gemacht und an dem andern Ende, so lange es zu ertragen sey, mit der Hand gehalten werde, plötzlich an dem glühenden Ende abkühle, derselbe an dem andern Ende so heifs werde, dafs man ihn nicht länger halten könne. Da nun Prof. Mousson in Zürich diesen Fischer'schen Versuch laut Annalen, Jahrg. 1830, Bd. I, und Jahrg. 1836, Bd. I, wiederholt und bestätigt gefunden, Prof. Schröder in Solothurn aber bei der Naturforscherversammlung in Freiburg sich entschieden gegen diese Beobachtung in einer der Sectionssitzungen für Physik ausgesprochen hat, so glaubte auch ich, nach meiner Rückkehr aus Freiburg, da ich bei schon früherhin angestellten Versuchen, meinem blofsen Gefühle nach zu schliesen, ebenfalls eine Temperatur-Erhöhung, gerade so wie sie Fischer beobachtet hatte, wenigstens beim *Silber* einige Male wahrgenommen zu haben mich erinnerte, von Neuem mittelst eines thermoelektrischen Elementes, nach Schröder's Angabe, Versuche anstellen zu müssen. Zu dem Ende setzte ich einen starken Antimon-Wismuthstreif mit seinen beiden Enden unmittelbar mit einem vortrefflich gearbeiteten

Galvanometer in Verbindung, brachte sodann den zu prüfenden ziemlich starken, etwa 6 Zoll langen Metalldraht mit dem einen Ende in die mit Quecksilber gefüllte, unmittelbar in die Löthstelle des Antimon-Wismuthstreifens eingebaute Vertiefung, erhitze dann das entgegengesetzte Ende des der Prüfung unterworfenen Drahtes so lange durch eine untergestellte Spirituslampe, bis ich aus der Ablenkung der Nadel keine fernere Temperatur-Erhöhung mehr angedeutet fand, und kühlte dann im Momente des Zurückgehens der Nadel durch aufgelegtes Eis das eben erhitze Ende ab. Hierbei sah ich jedoch, ganz analog der Beobachtung Schröder's, weder bei Anwendung von *Platin*, *Kupfer*, *Eisen*, *Neusilber*, *Palladium*, noch bei Anwendung von *Silber*, die geringste Temperatur-Erhöhung eintreten; mithin dürften wohl die bisherigen Differenzen in diesem Punkte als ausgeglichen und als völlig erledigt erscheinen.

IV. *Ueber die Zersetzung der Schwefelmetalle durch Chlorgas;*
von L. R. v. Fellenberg in Bern.

Die folgenden, hier beschriebenen Versuche wurden an- gestellt, um die Einwirkung des trocknen Chlorgases auf einige Schwefelmetalle zu studiren. Ich war eben mit diesen Versuchen beschäftigt, als ich in diesen Annalen, Bd. XXXXII S. 517, eine Abhandlung von Hrn. H. Rose über den gleichen Gegenstand zu Gesichte bekam, und daher meine Arbeit nicht weiter fortsetzte. Die hier mitgetheilten Resultate dehnen sich nur über wenige Schwefelmetalle aus, indem ich gerade mit diesen den Anfang gemacht hatte. Da ich nämlich gefunden hatte, daß das Schwefeliridium durch Chlorgas leicht in Chloriridium

verwandelt werde (diese Annalen, Bd. XXXXI S. 210), so wollte ich sehen, ob das gleiche Verhalten auch bei andern Schwefelmetallen stattfindet, und was dabei für Chlorverbindungen gebildet werden.

Da alle Versuche auf gleiche Weise angestellt wurden, so werde ich hier den Hergang derselben kurz beschreiben. Das zu untersuchende Schwefelmetall wurde gewöhnlich gerade vor dem Versuche in der zur Zersetzung desselben dienenden Kugelhöhre in einem Strome trocknen kohlensauren Gases bei mässiger Erwärmung getrocknet, mit der tarirten Kugelhöhre gewogen, und nun diese letztere mit dem Chlorentwicklungs-Apparat in Verbindung gesetzt. Letzterer bestand in einer Florentiner Flasche, in welcher, aus einem Gemische von Braunstein und Kochsalz mittelst verdünnter Schwefelsäure Chlor entwickelt wurde. Dieses wurde in einer Chlorcalciumröhre getrocknet und in diesem Zustande über das Schwefelmetall geleitet. Um die Gasentwicklung regelmässig und hinlänglich stark zu unterhalten, wurde die Flasche durch eine kleine, auf 3 bis 4 Zoll von deren Boden entfernte Oellampe erwärmt, jedoch so, daß das Gemisch nicht zum Kochen erhitzt wurde. Auf diese Weise erhielt ich einen, mehrere Stunden lang anhaltenden Gasstrom. War nun die Kugelhöhre mit Chlorgas gefüllt und alle Luft ausgetrieben, so wurde die Einwirkung des Gases auf das Schwefelmetall ebenfalls durch Wärme unterstützt, was bald durch eine kleine Oellampe, bald durch die Argand'sche Weingeistlampe erreicht wurde. Da es bei diesen Versuchen nicht um das Aufsammeln des Chlorschwefels zu thun war, der sich bilden mußte, so destillirte dieser ab, und wurde nach beendigter Zersetzung durch einen verstärkten Chlorgasstrom vollends aus dem Apparat entfernt. Sobald der Versuch zu Ende war, was man daran erkannte, daß sich kein Chlorschwefel mehr bildete, oder daß das Chlormetall seine bekannte Farbe zeigte, und sich nicht mehr

veränderte, wurden die Lampen entfernt und das Chlör im Gase erkalten gelassen, dieses vermittelst kohlen-sauren Gases aus der Kugelhöhre entfernt und nun diese letztere mit ihrem Inhalte gewogen. Die Methoden, nach denen die angewandten Schwefelmetalle und die erhaltenen Chlortüre analysirt wurden, sollen bei jedem Metalle besonders angegeben werden. Nach dieser Verfahrungsweise wurden nun folgende Schwefelmetalle behandelt.

1) Schwefelrhodium.

Dieses Schwefelmetall wurde dargestellt, indem ich Rhodium mit Kochsalz mengte, und nun Chlorgas über das erhitzte Gemenge leitete, bis es dunkelroth war. Dieses Doppelsalz löste sich in Wasser vollkommen zur dunkelrosenrothen Flüssigkeit auf, die filtrirt und in einer verschlossenen Flasche mit Schwefelwasserstoffgas gefällt wurde.

Als sich das Schwefelmetall abgesetzt hatte, wurde es schnell abfiltrirt, mit kochendem Wasser ausgesüßt und unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure getrocknet. Das trockne Schwefelrhodium wurde in einer Glasröhre zur Austreibung der Feuchtigkeit geglüht und nun in einem verschlossenen Glasröhrchen verwahrt. Da ich nur sehr geringe Mengen von Rhodium zu meiner Verfügung hatte, so konnte ich nur sehr wenig Schwefelmetall anwenden, um dessen Zusammensetzung kennen zu lernen. — Ich röstete nämlich in einer tarirten Kugelhöhre in einem Strome erhitzter Luft, mit Hrn. Prof. Brunner's Aspirator, 0,066 Grm. Schwefelrhodium, und reducirte es zuletzt noch durch Glühen in Wasserstoffgas; das silberweiß und glänzend gewordene Rhodium wog nun nach dem Erkalten 0,0505 Grm. Der Verlust von 0,0155 Grm. bestand also in Schwefel; das Schwefelrhodium war also zusammengesetzt aus:

					Berechnet.
Rhodium	0,0505	oder	76,515	1 At.	76,405
Schwefel	0,0155	-	23,485	1 -	23,595
	<hr/>		0,0660 Grm.	100,000	<hr/> 100,000

war also *Einfach-Schwefelrhodium*.

Von diesem Schwefelrhodium wurden nun 0,102 Grm. im Chlorgase erhitzt, bis die ganze Masse rosenroth geworden war, und sich nicht weiter veränderte. Das erkaltete Chlorrhodium wog nun 0,131 Grm. Berechnet man nun nach der bekannten Zusammensetzung des Schwefelrhodiums die Zusammensetzung dieser Chlorverbindung, so sind in 0,102 Grm. Schwefelrhodium enthalten:

Rhodium	77,933
Schwefel	24,067
	<hr/> 102,000.

Zieht man nun 0,07793 Grm. von 0,131 Grm. Chlorrhodium ab, so ist der Unterschied 0,05306 Grm., und das Chlorrhodium besteht also aus:

					Berechnet.
Rhodium	77,933	oder	59,49	1 At.	59,54
Chlor	53,067	-	40,51	2 -	40,46
	<hr/>		131,000 Grm.	100,00	<hr/> 100,00

womit, wie man sieht, die nach der Formel RCl^2 berechnete Zusammensetzung fast ganz übereinstimmt.

Das so erhaltene Rhodiumchlorür ist schön rosenroth, unlöslich in Wasser, Salzsäure und Salpetersäure; im Kochen mit ätzenden und kohlensauen Alkalien wird es nicht verändert, eben so wenig durch längere Einwirkung von Chlorgas bei erhöhter Temperatur. In einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt, wird es zu Metall reducirt, während sich Chlorwasserstoffgas entwickelt; das Metall bleibt mit seiner rein weissen Farbe zurück.

2)

2) Schwefelpalladium.

Das zu den folgenden Versuchen angewandte Schwefelmetall wurde dargestellt durch Auflösen eines Stückchens Palladiumblech in Königswasser, Niederschlagen der Auflösung mit Schwefelwasserstoffgas, und Behandeln des Niederschlags, wie es beim Schwefelrhodium angegeben worden ist. Das Schwefelpalladium war schwarz, in's Bläuliche spielend, und von halbmetallichem Glanze. Da mir auch von diesem Metalle nur geringe Mengen zu Gebote standen, so konnte ich auch nur wenige Versuche und nur mit kleinen Mengen anstellen. Das Schwefelpalladium analysirte ich wie das Schwefelrhodium, und erhielt von 0,115 Grm. Schwefelmetall: Palladium 0,087 Grm. und Schwefel 0,028 Grm., was in Procenten

Palladium	75,65
Schwefel	24,35
	<hr/> 100,00

ausmacht, während ich 76,798 Palladium und 23,202 Schwefel hätte erhalten sollen. Das Schwefelpalladium ist also offenbar einfaches Schwefelmetall PdS.

Von diesem Schwefelmetall wurde nun der ganze Rest, nämlich 0,076 Grm. in der Kugelhöhle in Chlorgas erhitzt. In der oberen Wölbung der Kugel sublimirte sich ein schönes rosenrothes Chlortür, während Chlorschwefel abdestillirte; was sich nicht sublimirte, bildete ein dunkel granatrothes krystallinisches Kügelchen. Das erhaltene Chlormetall wog nach dem Versuche 0,097 Grm. Nach obiger Zusammensetzung des Schwefelpalladiums bestehen 0,076 Grm. PdS aus:

Palladium	0,0584 Grm.
Schwefel	0,0176
	<hr/> 0,0760 Grm.

Zieht man nun 0,0854 Grm. von 0,097 Grm. ab, so

giebt die Differenz den Chlorgehalt zu 0,0386 Grm. Demnach besteht das Chlorpalladium aus:

				Berechnet.
Palladium	0,0584	oder 60,20	1 At.	60,07
Chlor	0,0386	- 39,80	2 -	39,93
	<u>0,0970</u>	<u>100,00</u>		

eine Zusammensetzung, die, wie man sieht, mit der Formel PdCl_2 nahe zusammentrifft.

Das Palladiumchlorür löst sich langsam, aber vollständig und ohne allen Rückstand, im Wasser zur dunkel gelblichrothen Flüssigkeit auf; das sublimirte Salz ist sehr schön zart rosenroth gefärbt, das geschmolzene hingegen krystallinisch und dunkel granatroth. Auch dieses Salz zersetzt sich leicht, wenn man es in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt, und giebt metallisches Palladium.

3) Schwefeliridium.

Zu diesen Versuchen wurde auf zwei verschiedene Weisen bereitetes Schwefeliridium angewandt; nämlich auf trockenem Wege dargestelltes, durch Glühen von Iridium mit Schwefel und kohlenisaurem Kali oder Natron; und auf nassem Wege gewonnenes durch Fällen von Natriumiridiumchlorid mit Schwefelwasserstoffgas. Von beiden wurden Proben analysirt, und als Doppelt-Schwefeliridium IrS_2 erkannt. Zuerst untersuchte ich 0,162 Grm. auf nassem Wege bereitetes und durch Erhitzen in einer Glasröhre getrocknetes Schwefeliridium, indem ich es in einem Platinschälchen röstete und hierauf im Wasserstoff glühte. Ich behielt dabei 0,123 Grm. Iridium zurück. Der Verlust von 0,039 Grm. bestand in Schwefel. Das Schwefelmetall besteht demnach aus:

				Berechnet.
Iridium	0,123	oder	75,92	1 At. 75,41
Schwefel	0,039	-	24,08	2 - 24,59
	0,162		100,00	

also, wie man sieht, nahe übereinstimmend mit IrS^2 .

Bei der Analyse des auf trockenem Wege bereiteten Schwefeliridiums bekam ich von 0,060 Grm. Schwefelmetall 0,045 Grm. Iridium und 0,015 Grm. Schwefel, was 75 Proc. Iridium und 25 Proc. Schwefel entspricht, und also ebenfalls mit der obigen theoretischen Zusammensetzung nahe übereinkommt; und das auf trockenem Wege bereitete Schwefelmetall als mit dem durch Fällen von Natriumiridiumchlorid mit Schwefelwasserstoffgas dargestellten gleich zusammengesetzt beweist. — Mit diesen beiden Sorten von Schwefeliridium stellte ich nun eine große Menge von Zersetzungsversuchen an, um genau ermitteln zu können, was dabei für eine Chlorverbindung gebildet werde; konnte aber bei keinem der Versuche Resultate erlangen, die so genau mit der theoretischen Zusammensetzung des Chlormetallcs übereinstimmen, wie dieses bei den beiden vorübergehenden Chlorüren der Fall war.

Nach meinen ersten, in diesen Annalen, Bd. XXXXI S. 210, beschriebenen Versuchen glaubte ich immer ein leichtlösliches Chlorid erhalten zu müssen, fand aber bald, daß dem nicht also sey; daß im Gegentheil bei Anwendung von reinem *alkalifreien* Schwefeliridium ein unlösliches Chlorür gebildet werde, und daß, wenn eine beträchtliche Menge desselben sich im Wasser löse, es einem geringen Rückhalte von Kali oder Natron zuzuschreiben sey. (Diese Annalen, Bd. XXXXIV S. 220.) Die Versuche wurden bei sehr verschiedenen Hitzgraden angestellt. Anfangs leitete ich das Chlor kalt über das Schwefelmetall; als ich keine Wirkung wahrnahm, so erwärmte ich ein wenig das Pulver und steigerte die

Hitze bis zum Erweichen der Kugelhöhre; denn erst bei dieser Temperatur ging die Zersetzung vollständig vor sich, was deutlich an der beständigen Entwicklung von Chlorschwefel zu ersehen war. Bei allen diesen Versuchen sublimirte sich an der Wölbung der Kugel eine kleine aber unveränderliche Menge von Chloriridium (ob Chlorür, Sesquichlorür oder Chlorid weis ich nicht), die sich nachher langsam, aber nur theilweise im Wasser löste, oder besser gesagt, ihm eine schwach gelbliche Farbe ertheilte. Folgendes sind nun von den vielen angestellten Versuchen diejenigen, welche am wenigsten von der Wahrheit abweichen:

- 1) Von 0,103 Grm. Schwefeliridium erhielt ich 0,097 Grm. Chlorür
- 2) - 0,177 - - - - 0,163 - -
- 3) - 0,162 - - - - 0,155 - -
- 4) - 0,178 - - - - 0,170 - -
- 5) - 0,151 - - - - 0,150 - -
- 6) - 0,137 - - - - 0,140 - -

Berechnet man nun diese nach ihrer procentischen Zusammensetzung, so findet sich in diesen Chlorverbindungen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Theoret.
Iridium	81,06	81,87	78,80	78,95	76,70	73,78	73,587
Chlor	19,94	18,10	21,20	21,05	23,30	26,22	26,413
							100,000

während die letzte Zusammensetzung die theoretische des Chlorürs IrCl^2 ist, der sich dennoch alle diese Resultate mehr nähern als keiner andern bekannten Chlorverbindung des Iridiums. Woher mag nun aber wohl die große Verschiedenheit der Zusammensetzung der erhaltenen Chlorüre kommen? wahrscheinlich von einer Vermengung des bekannten Chlorürs IrCl^2 mit einer noch unbekannten Verbindungsstufe, die vielleicht ein Subchlorür IrCl ist; denn merkwürdigerweise habe ich nie Verbindungen mit Ueberschufs von Chlor, sondern immer mit Ueberschufs von Iridium bekommen. Endlich muß

noch erwähnt werden, daß man kein sicheres Kennzeichen hat, woran man erkennen kann, daß die Zersetzung des Schwefeliridiums vollständig ist; denn das gebildete Chlorür ist braun wie das Schwefeliridium, und das Glas der Kugelhöhre bedeckte sich endlich so sehr mit einem Sublimat, und färbt sich so stark, daß man nichts dadurch erkennen kann. Endlich darf man nicht zu lange nach Beendigung der Entwicklung von Chlorschwefel die Zersetzung fortsetzen, weil sonst zu viel des sublimirenden Salzes gebildet und aus der Röhre mit fortgeführt würde. — Folgendes sind nun die Eigenschaften des so erhaltenen Iridiumchlorürs. Es ist dunkelbraun, in's Olivengrüne spielend, krystallinischen Ansehens und etwas glänzend; in dem Agatmörser zerrieben, scheint es sehr zähe zu seyn und hängt sich sehr fest an den Mörser an. Zu bemerken ist, daß dieses Chlorür, mit kaltem oder warmem Wasser behandelt, fast immer dasselbe schwach gelblich färbt, sich aber nicht weiter darin löst oder verändert. Diese gelbliche Lösung mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt, läßt, nach Abscheidung des Schwefelmetalles und zur Trockne verdunstet, *nichts* zurück; was also ein Beweis ist, daß das Lösliche, von einer geringen Menge einer höheren Chlorstufe des Iridiums herrührt, oder endlich, daß es eine besondere lösliche Modification des unlöslichen Chlorürs ist, wie ich dieses ebenfalls beim Chlorchrom gefunden habe, und wie es bei noch mehreren anderen Chlorüren vorzukommen scheint. Das mit Wasser behandelte Chlorür kann mit Salzsäure, Salpetersäure, Königswasser, ja selbst mit Schwefelsäure zur Trockne verdunstet werden, ohne sich im Geringsten zu verändern. Eben so wenig wirken darauf Lösungen von Kalihydrat oder von kohlensaurem Kali. Beim Glühen mit trockenem kohlensauren Kali hingegen wird das Chlorür unter Abscheidung von Iridiumoxydul, das dunkelgrau ist, zersetzt. Im Wasserstoffgas geglüht, zer-

setzt sich das Iridiumchlorür nur langsam, unter Bildung von salzsaurem Gase. Diese beiden letzten Zersetzungsmethoden wurden angewandt, um das erhaltene Chloriridium zu analysiren, wobei aber das graue Iridiumoxydul erst noch im Wasserstoff geglüht und als Metall dem Gewicht nach bestimmt wurde. Eine Lösung von Schwefelwasserstoffammoniak, in der das Iridiumchlorür mehrere Tage lang digerirt wurde, vermochte nicht dasselbe in Schwefeliridium zu verwandeln.

4) Schwefelplatin.

Das Schwefelplatin, das bei den folgenden Versuchen gebraucht wurde, stellte ich auf zwei Arten dar. 1) Indem ich Platinchloridlösung mit Schwefelwasserstoffgas zersetzte und das erhaltene Schwefelmetall unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure trocknete; und 2) indem ich Platinsalmiak mit Schwefelblumen mengte und in einem verschlossenen Porcellantiegel glühte, bis nichts Gasförmiges mehr entwich. Erstere Verbindung war schwarz und glänzend, letztere matt, schwarz, und schwammartig und weich anzufühlen. Diese beiden Arten von Schwefelplatin analysirte ich, indem ich genau abgewogene Mengen davon in einem tarirten Platintiegel röstete, bis sich die Gewichte des zurückbleibenden Metalls nicht mehr veränderten. So erkannte ich beide Sorten von identischer Zusammensetzung, und bestehend aus 1 At. Platin und 2 At. Schwefel. Ich stellte mit jeder dieser beiden Arten von Schwefelmetall einen Zersetzungsversuch an.

1) Beim ersten Versuche behandelte ich 0,339 Grm. Schwefelplatin mit Chlor bei mäßiger, aber nicht bis zum Glühen gehender Hitze; der Inhalt der Kugelhöhre veränderte sich gar nicht, es ging kein Chlorschwefel über und das Chlor schien gar nicht einzuwirken. Als aber die Kugel zu glühen anfang, so ging Chlorschwefel fort, das Schwefelmetall wurde heller, und endlich, zu

meinem nicht geringen Erstaunen, zinngrau und metallisch glänzend, und veränderte sich nun nicht weiter (indem ich hier den Versuch unterbrach). Es war reines Platin das zurückblieb, dessen Gewicht 0,253 Grm. betrug. Bei dem zweiten Versuche mit dem Schwefelplatin erhielt ich von 0,397 Grm. Schwefelmetall 0,299 Grm. Platin. Demnach enthalten:

0,339 Grm. Schwefelplatin:

0,253 Platin oder 74,63

0,086 Schwefel - 25,37

0,397 Grm. Schwefelplatin:

0,299 Platin oder 75,31

0,098 Schwefel - 24,69

während nach der theoretischen Zusammensetzung das Schwefelplatin PtS^2 aus

75,41 Proc. Platin und

24,59 - Schwefel

besteht, womit obige Resultate sehr nahe übereinstimmen, und wodurch zugleich die Resultate der ersten directen Analysen des Schwefelplatins bestätigt werden. Dieses Resultat, das ich so wenig erwartete, weicht nun ganz und gar von den vorigen ab, indem die allgemeine Analogie, die zwischen dem Platin und Iridium, als isomerischen Metallen (ihrem Atomgewicht nach), vermuthen liefs, es würde sich bei der Zersetzung des Schwefelplatins durch Chlorgas ein Platinchlorür bilden, was nicht stattfindet.

5) Schwefelgold.

Salpetersäurefreie Goldchloridlösung wurde mit Schwefelwasserstoffgas in der Kälte zersetzt, das abfiltrirte Schwefelgold unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure getrocknet, in einem Strome von kohlensaurem Gase zur Austreibung der Feuchtigkeit schwach erhitzt, und nun ein Zersetzungsversuch durch Chlorgas vorgenommen.

0,270 Grm. Schwefelgold wurden bei mäßiger Wärme

mit Chlorgas behandelt, wobei sich sogleich Dämpfe von Chlorschwefel entwickelten, die abzudestilliren fortfuhren, während das Schwefelgold immer heller wurde, bis es zuletzt als reines metallischglänzendes Gold in der Röhre zurückblieb. Das Gold wog 0,220 Grm., wonach das Schwefelgold besteht aus:

0,220 Gold	oder	81,48
0,050 Schwefel	-	18,62
<hr/> 0,270		<hr/> 100,00

während das reine Schwefelgold nach der theoretischen Zusammensetzung 80,48 Proc. Gold und 19,52 Proc. Schwefel enthalten soll.

6) Schwefelsilber.

Da die Zersetzung des Schwefelsilbers durch Chlor schon längst durch Berzelius, Rose und anderen Chemikern bei Analysen natürlich vorkommender Schwefelverbindungen vorgenommen worden war (diese Annal. Bd. XV S. 457 — H. Rose's Handb. der analyt. Chemie, Bd. II S. 314), so stellte ich den nachfolgenden Versuch nur der Vollständigkeit wegen an, indem ich vorhatte alle Schwefelmetalle durch Chlor zu zersetzen. — 0,350 Grm. Schwefelsilber gaben nach der Zersetzung mittelst Chlor 0,404 Grm. geschmolzenes Chlorsilber; nun aber besteht das Schwefelsilber aus:

Silber	0,3047 Grm.
Schwefel	0,0453 -

wonach in den erhaltenen 0,404 Grm. Chlorsilber enthalten sind:

0,3047 Grm. Silber	oder	75,42
0,0993 - Chlor	-	24,58
<hr/> 0,4040 Grm.		<hr/> 100,00

während das Chlorsilber nach der theoretischen Zusam-

mensetzung 75,33 Proc. Silber und 24,67 Proc. Chlor enthält.

7) Schwefelblei.

Auch mit diesem Schwefelmetall, dessen Zersetzung durch Chlor längst ausgeführt wurde (diese Annalen, Bd. XV S. 457, und Rose, Bd. II S. 314), wurde nur der Vollständigkeit wegen ein Zersetzungsversuch vorgenommen.

0,327 Grm. reinen Bleiglanzes gaben, mit Chlor behandelt, 0,375 Grm. Chlorblei. Da nun in 0,327 Grm. Schwefelblei 0,2831 Grm. Blei und 0,0439 Grm. Schwefel enthalten sind, so sind in 0,375 Grm. Chlorblei 0,2831 Grm. Blei und 0,0919 Grm. Chlor vorhanden, was 75,49 Blei und 24,51 Chlor entspricht, statt 74,52 Blei und 25,48 Chlor, was die theoretische Zusammensetzung des Chlorbleies vorstellt, und wovon es nicht bedeutend abweicht. Das erhaltene Chlorblei war weiß und löste sich träge aber vollkommen in kochendem Wasser auf, und zeigte übrigens alle Eigenschaften des reinen Chlorbleies.

8) Schwefelkobalt.

Das Schwefelkobalt stellte ich dar, indem ich reines rosenrothes, kohlen saures Kobaltoxyd mit Schwefelblumen und kohlen saurem Kali mengte und nun bei starker Weißglühhitze glühte. Nach dem Auslaugen der gebrannten Masse blieb ein graphitgraues, metallisch glänzendes krystallinisches Schwefelkobalt zurück, das nach gehörigem Aussüßen und Trocknen an der Luft in einem verschlossenen Gefäße zur Austreibung aller Feuchtigkeit stark geglüht wurde. Da mir die Zusammensetzung dieses Schwefelkobalts unbekannt war, so analysirte ich es, indem ich 0,229 Grm. davon in einem Strome von Luft glühte und röstete, und über die geröstete glühende Masse Wasserstoffgas leitete, und diese beiden Opera-

tionen so lange wiederholte, bis sich das Gewicht des zurückbleibenden Kobalts nicht mehr verminderte. Letzteres war nun rein, von grauer Farbe und wog 0,127, der Verlust von 0,102 bestand in Schwefel; demnach enthielt das Schwefelkobalt:

0,127 Grm. Kobalt	oder in Hundert	55,45
0,102 - Schwefel	- - - - -	44,55.

Nach Atomen berechnet ist dieses Schwefelmetall ein Kobaltsesquisulfuret Co^2S^3 , dessen theoretische Zusammensetzung nach Berzelius

55,01 Kobalt
44,99 Schwefel

ist, was mit den erhaltenen Zahlen nahe zusammenstimmt.

Von diesem Schwefelkobalt wurden nun 0,310 Grm. mit Chlorgas behandelt; die Masse, welche erst graulich-schwarz war, wurde nach und nach bläulich-grünlich, krystallinisch, mit einem halbm metallischen Glanze, wie ihn gewisse Federn zeigen, und wog nun 0,381 Grm. Nach obiger Zusammensetzung sind nun in 0,310 Grm. Schwefelkobalt 0,139 Grm. Schwefel und 0,171 Grm. Kobalt enthalten; also in 0,381 Grm. Chlorkobalt:

0,171 Grm. Kobalt	oder in Hundert	44,88
0,210 - Chlor	- - - - -	55,12

während nach der theoretischen Zusammensetzung das Chlorkobalt 45,46 Kobalt und 54,54 Chlor enthalten muß.

— Das erhaltene krystallinische Chlorkobalt wurde an der Luft schon nach 5 Minuten, erst am Rande, dann nach und nach durch die ganze Masse schwach rosenroth, veränderte sich aber dann nicht weiter; in diesem Zustande löste sich das Chlorkobalt sehr schnell im Wasser auf, während sich das krystallinische, nicht roth gewordene weniger schnell im Wasser auflöste.

Bei sehr starker Rothglühhitze und starkem Chlorgasstrome sublimirte sich fast die ganze Masse an der oberen Wölbung und an den kälteren Theilen der Kugelhöhre, in schönen, mit blaugrünen Farben spielenden,

glänzenden Krystallflittern, die aber an feuchter Luft schnell zusammenfielen.

9) Schwefelnickel.

Ich stellte das zu den folgenden Versuchen nöthige Schwefelnickel dar, ganz so wie ich das Schwefelkobalt dargestellt hatte, nämlich durch Glühen von Nickeloxyd mit Schwefel und kohlensaurem Kali. Das Schwefelnickel war dunkel eisengrau, zart anzufühlen und metallisch glänzend. Um dessen Zusammensetzung zu erfahren, glühte ich 0,388 Grm. davon mit einem Gemenge aus gleichen Theilen von Salpeter und kohlensaurem Kali, behandelte die gebrannte Masse mit Wasser, neutralisirte die vom Nickeloxycle abfiltrirte Lösung mit reiner Salzsäure und fällte nun die Schwefelsäure vermittelst Chlorbaryums aus. Der erhaltene schwefelsaure Baryt wog nach dem Glühen 1,442 Grm., was 0,199 Grm. Schwefel entspricht. Das Schwefelnickel besteht also aus:

0,199 Grm. Schwefel oder in Hundert 51,28

0,189 - Nickel - - - 48,72

während reines Doppelt-Schwefelnickel nach der Formel NiS^2

52,11 Schwefel

47,89 Nickel

enthalten sollte, womit obiges ziemlich gut übereinstimmt.

Mit diesem Doppelt-Schwefelnickel stellte ich nun zwei Zersetzungsversuche an, die sehr leicht und schnell von Statten gingen. Das gebildete Chlornickel war hell strohgelb, halbmatt glänzend, und fast ganz in der Wölbung der Kugelhöhlen, in Form von leichten Krystallflittern sublimirt. Beim ersten Zersetzungsversuche mit Chlorgas erhielt ich von 0,135 Grm. Schwefelnickel 0,143 Grm. Chlornickel; und beim zweiten Versuche gaben mir 0,230 Grm. Sulfuret 0,243 Grm. Chlorür. Nach obiger Zusammensetzung enthalten nun aber 0,135 Grm.

• Schwefelnickel: 0,647 Grm. Nickel und 0,0703 Grm. Schwefel, also sind in 0,143 Chlornickel:

Nickel 0,0647 oder in Hundert 45,20

Chlor 0,0783 - - - 54,80

Eben so sind in 0,230 Grm. Schwefelnickel enthalten 0,110 Nickel und 0,120 Schwefel; also in 0,243 Chlornickel:

Nickel 0,110 oder in Hundert 45,32

Chlor 0,133 - - - 54,68

statt dafs nach der theoretischen Zusammensetzung des Nickelchlorürs dasselbe

45,57 Nickel

54,49 Chlor

enthält, womit also jene beiden Resultate recht gut übereinstimmen.

Das auf diese Weise erhaltene Chlornickel verändert sich nicht merklich an der Luft, nach einiger Zeit jedoch wird es hellgrün gefärbt, und löst sich alsdann leicht zur grasgrünen klaren Flüssigkeit auf. Das gelbe Chlorür löst sich hingegen nur sehr langsam im Wasser auf. Im Aeufsern gleicht es übrigens sehr dem Musivgold, fühlt sich weich und talkartig an, und scheint, so wie auch das Kobaltchlorür, die Eigenschaft zu haben, sich, ohne zu schmelzen, zu verflüchtigen.

10) Schwefelmangan.

Nachdem ich auf mehrere Arten versucht hatte mir reines Schwefelmangan darzustellen, gelang mir endlich die Methode am besten, reines kohlensaures Manganoxydul in einem Strome von trockenem Schwefelwasserstoffgas zu glühen, bis es ganz grasgrün geworden war und sich nicht mehr zu verändern schien. Der Versuch ist als beendigt anzusehen, wenn kein Wasser und kein Schwefel sich mehr absetzt, und das Gas über das glühende Pulver streicht, ohne von demselben absorbiert oder verändert zu werden. Von diesem Schwefelmangan-

gan behandelte ich nach der angegebenen Methode 0,191 Grm. mit trockenem Chlorgas. Der Versuch dauerte bis der Inhalt der Kugel in eine geschmolzene, rosenrothe, durchsichtige Perle von Manganchlorür verwandelt war, die nach dem Erkalten zur krystallinischen Masse erstarrte und 0,275 Grm. wog.

Das Mangansulphuret besteht nach der theoretischen Zusammensetzung MnS aus 36,77 Proc. Schwefel und 63,33 Proc. Mangan. Demnach enthalten 0,191 Grm. Schwefelmangan 0,1207 Mangan und 0,0703 Schwefel, und die 0,275 Grm. Manganchlorür sind also zusammengesetzt aus:

Mangan 0,1207 oder in Hundert 43,92

Chlor 0,1543 - - - - 56,08

was mit der theoretischen Zusammensetzung des Chlörürs, das 43,87 Proc. Mangan und 56,13 Proc. Chlor enthält, ebenfalls nahe zusammentrifft. — Das erhaltene Manganchlorür wurde an der Luft schnell feucht, und löste sich im Wasser sehr leicht zu einer fast farblosen Flüssigkeit auf.

11) Schwefelchrom.

Das zu den folgenden Versuchen angewandte Schwefelchrom stellte ich dar durch Glühen von reinem grünen Chromoxyd mit kohlensaurem Kali und Schwefel. Die geglühte Masse wurde nach dem Erkalten mit Wasser ausgekocht, wobei das Schwefelchrom zurückblieb. Es war dunkel schwarzgrau, graphitartig anzufühlen, krystallinisch und von schwachem metallischen Glanze. Um es zu analysiren, glühte ich 0,286 Grm. davon mit einem Gemische aus gleichen Theilen Salpeter und kohlensaurem Kali. Die geglühte Masse war schön gelb, und löste sich mit der gleichen Farbe im Wasser auf. Die Lösung wurde mit Salzsäure neutralisirt, und aus der Flüssigkeit die Schwefelsäure mit Chlorbaryum niedergeschlagen. Aus dem Gewichte des schwefelsauren

Baryts, der 0,967 Grm. wog, berechnete ich das Gewicht des Schwefels zu 0,133 Grm., und also dasjenige des Chroms zu 0,153 Grm. Nach Procenten berechnet enthält also das Schwefelchrom:

		Berechnet.
Chrom	53,50	Cr 53,83
Schwefel	46,50	S ³ 46,17

was, wie man sieht, von einem Sesquisulfuret nicht bedeutend abweicht.

Mit diesem Schwefelchrom stellte ich nun wiederum eine ziemliche Anzahl Versuche an, die aber, wegen der Flüchtigkeit des gebildeten Chlorchroms, nicht ganz befriedigende Resultate gab. Wurde nämlich der Zersetzungsversuch ohne Anwendung von Hitze angestellt, so zersetzte sich das Schwefelchrom nur unvollständig; war die Hitze etwas zu stark, so wurde ein Theil des Chromchlorürs durch den Strom von Chlorgas aus der Röhre weggeführt. Um nun das erhaltene Chromchlorür zu analysiren, wurden 0,179 Grm. von demselben mit kohlen-saurem Kali erhitzt, die Masse im Wasser gelöst und die Lösung mit Salpetersäure behutsam neutralisirt, und nun das Chlor aus der Flüssigkeit mit salpetersaurem Silber ausgefällt. Das erhaltene Chlorsilber wurde abfiltrirt, sorgfältig ausgesüßt, getrocknet und geschmolzen.

Es wog nun 0,470 Grm., was 0,116 Grm. Chlor entspricht. Das Chlorchrom enthielt also;

Chlor 0,116 Grm. oder in Hundert 64,80

Chrom 0,063 - - - - - 35,20

während das Chromchlorür nach der theoretischen Zusammensetzung 65,37 Chlor und 34,63 Proc. Chrom enthalten soll. Da nun obiges Resultat mit diesem letzteren so nahe zusammentrifft, so ist klar, daß bei der Zersetzung des Schwefelchroms durch Chlorgas nur Chlorür gebildet wird.

Das gebildete Chromchlorür zeichnete sich durch

eine schöne, in's Rosenrothe ziehende dunkle Pfirsichblüthfarbe aus, die manchmal auch in's helle Veilchenblau streifte. Das ganze Salz war krystallinisch, und zum Theil von der Wölbung der Kugel als schöner Ueberzug sublimirt. Dieses Chlorür besitzt einige merkwürdige Eigenschaften. An der Luft gelassen, wird es schnell feucht, aber ohne seine Farbe zu verändern; behandelt man das feucht gewordene Salz mit Wasser, so wird dieses schwach, aber schön grün gefärbt, ohne daß sich das rothe Salz darin auflöst. Das ungelöste und getrocknete Salz wird nun nicht mehr feucht und hält sich ganz unverändert. Diese schwachgrüne Auflösung verhält sich in allen ihren Reactionen wie salzsaures Chromoxyd. Das trockne Chlorür kann mit Salzsäure, mit Salpetersäure, mit concentrirter Schwefelsäure, und mit Königswasser digerirt und gekocht werden, ohne daß es sich dabei auflöst oder zersetzt; ja diese Säuren können alle von dem Chlorür abgeraucht werden, ohne daß es dabei verändert würde. Dagegen wird es im Kochen mit starken Auflösungen von ätzenden oder kohlen-sauren fixen Alkalien schnell und leicht zersetzt, unter Abscheidung von Oxydhydrat. An der Luft geröstet, wird das Chlorür schnell grün unter Verlust von Chlor, und in Oxyd verwandelt, welches nun ebenfalls die in Säuren unlösliche Modification darbietet. Nach Hrn. H. Rose's Untersuchungen, die mir etwa 6 bis 8 Monate, nachdem ich diese Versuche gemacht hatte, durch diese Annalen, Bd. XXXV S. 183 bekannt wurden, ist es mir nun deutlich, daß ich das pfirsichblüthrothe Chlorür als eine isomerische Modification des grünen, im Wasser löslichen ansehen muß; und daß, wie ich lange wähnte, die Ungenauigkeit meiner Resultate nicht von der Bildung einer höheren Chlorverbindung (der grünen), sondern vom Verlust durch Verdampfung des Chlorürs herührte.

Nachtrag. Aufser den hier ausführlich beschriebenen Zersetzungsversuchen dieser 11 Schwefelmetalle habe ich noch mehrere andere angestellt, bei denen ich aber die gebildeten Chlorverbindungen nicht quantitativ untersucht habe, indem ich diese Versuche vorläufig anstellte, um die Art der Zersetzung der verschiedenen Sulphurete kennen zu lernen. Ich wurde aber an der Wiederholung dieser Versuche gehindert, durch die Bekanntmachung ähnlicher Versuche von Hrn. H. Rose (diese *Annalen*, Bd. XXXXII S. 517).! Nach diesen Versuchen werden Sulphur auratum, Antimonium crudum und Mineralkermes in Antimonchlorür, Schwefelquecksilber in ätzenden Sublimat, Musivgold in Zinnchlorid, und Molybdänglanz in eine Doppelverbindung von Chlorschwefel und Chlormolybdän verwandelt; Schwefelkupfer geht in ein Gemenge von Chlorür und Chlorid, Schwefeleisen in Chlorid, und Schwefelwolfram in ein gelbrothes, schön krystallisirtes Chlorür über, das sich im Wasser zu Wolframsäure und Salzsäure zersetzt. Realgar und Auripigment, mit Chlor behandelt, geben Chlorverbindungen, von denen die erste, in eine Lösung von Schwefelkalium geleitet, einen hellcitronengelben Niederschlag hervorbringt, während die zweite, ebenfalls in Schwefelkalium aufgefangen, einen deutlich orangerothern Niederschlag bewirkt, was also auf die Bildung von zwei verschiedenen Chlorverbindungen schliessen läßt. Die Schwefelverbindungen von Zink, Kadmium und Wismuth geben die bekannten Chlorüre.

Aus allen in diesem Aufsatze enthaltenen Resultaten läßt sich, weil zu wenig Schwefelmetalle untersucht worden sind, im Allgemeinen nur der Schluß ziehen, daß überhaupt die Schwefelmetalle durch Chlor in die unterste und zugleich auch permanenteste Chlorverbindung verwandelt werden.

V. *Ueber die Gichtgase des Kupferschieferofens
zur Friedrichshütte bei Rotenburg;
von R. Bunsen.*

I. Untersuchung der Gase.

Die gasförmigen Producte des Kupferschieferhohofens zur Friedrichshütte, welche den Gegenstand der nachstehenden Arbeit ausmachen, sind mit Hülfe desselben Apparates erhalten worden, dessen ich mich zu den früheren, am Veckerhagener Eisenhohofen angestellten Versuchen bedient habe ¹⁾. Es zeigte sich indessen bei dem weiteren Gebrauche des Apparates, daß das mit vielen Unbequemlichkeiten verbundene Aufsaugen der Gase vermittelst einer Luftpumpe bei Anwendung eines nicht mit Baumwolle verstopften Chlorcalciumrohres ganz entbehrlich wird, indem die Gase schon freiwillig selbst aus den feinsten Spitzen der vorgelegten Glasröhren mit solcher Gewalt hervordringen, daß sie in einem vorgehaltenen Lichte eine Löthrohrflamme erzeugen.

Nach den Verhältnissen, unter welchen diese gasförmigen Verbrennungsproducte im Kupferschieferofen erzeugt werden, liefs sich ein Gehalt derselben an schwefeliger Säure oder Schwefelwasserstoff erwarten. Ich habe indessen nur die erstere, nie die letztere Substanz darin beobachtet. Beide werden gleich schnell durch Mangansuperoxyd absorbirt, und lassen sich daher, da sie nie gemeinschaftlich vorkommen können, durch diese Substanz am einfachsten bestimmen. Doch muß ich rücksichtlich der schwefligen Säure eines Umstands erwähnen, der bisher übersehen worden, und der sehr leicht zu Irrthümern Veranlassung geben kann. Ist nämlich Sauerstoff in dem zu untersuchenden Gemenge vorhanden, so wird das gebildete unterschwefelsaure Manganoxydul

1) Annal. Bd. XXXXVI S. 193.

Poggendorff's Annal. Bd. I.

gleichzeitig auf Kosten dieses Sauerstoffs in der Art oxydirt, daß dabei eine Menge Sauerstoff verschwindet, welche dem vierten Theile vom Volume der vorhandenen schwefligen Säure entspricht, wie der nachstehende Versuch zeigt:

Volumen der schwefligen Säure 37,6 Kbk. bei $0^{\circ},6$ u. $0^{\text{m}},76$

Volum. d. beigemengten Sauerstoffs

18,6 - - - -

Sauerstoff-Rückstand nach Absorption d. schweflig. Säure

9,1 - - - -

Es wurden demnach 9,5 Kbk. oder $\frac{1}{4} \times 37,6$ Kbk., also gerade die zur Umwandlung der auf Kosten des Mangansuperoxyds gebildeten Unterschwefelsäure in Schwefelsäure nöthige Menge, Sauerstoff absorbirt. Obgleich sich in keinem der untersuchten Gasgemenge Schwefelwasserstoff oder Sauerstoff vorfand, so habe ich doch geglaubt dieses Umstandes Erwähnung thun zu müssen, da die Wichtigkeit der Resultate, welche sich aus dergleichen Bestimmungen für die Praxis ableiten lassen, es nöthig macht auf alle Umstände zu achten, die ein unrichtiges Resultat herbeiführen könnten. Zur Bestimmung der schwefligen Säure wendet man am zweckmäßigsten ein kleines, mit dem Superoxyde gefülltes, unten mit Siegellack abgerundetes cylindrisches Säckchen von sämisch gegerbtem Leder an, das vermittelst eines daran befestigten Klavierdrahtes durch das Quecksilber in die Messglocke geführt wird. Da das Quecksilber an dem Leder nicht adhärirt, so ist es schwer zu vermeiden, daß nicht eine kleine Menge Luft in das Messgefäß mit eingeführt wird. Um den daraus erwachsenden Fehler zu vermeiden, liest man den Stand der Gase in der Glocke ab, führt das Superoxyd ein und wiederholt die Beobachtung so schnell als möglich. Ist darauf die Absorption nach 6 bis 8 Stunden erfolgt, so beobachtet man abermals, ohne den Apparat zu berühren, und notirt endlich, nachdem nun das Superoxyd aus der Messglocke entfernt

ist, den Stand der Gase noch einmal. Die Differenz der Beobachtungen, während welcher der Braunstein sich in der Mefsglocke befand, giebt den Gehalt an schwefliger Säure; die Differenz der ersten und letzten Beobachtung hingegen diesen Gehalt nebst der eingeführten atmosphärischen Luft, welche dann bei den späteren Ablesungen in Abrechnung gebracht werden kann. So lange der Gehalt an schwefliger Säure nicht 2 bis 3 Procent im Gasgemenge übersteigt, gestattet diese Methode einen hohen Grad von Genauigkeit, da die Absorption in diesem Falle so langsam erfolgt, dafs man, ohne einen merklichen Fehler zu begehen, die Ablesung noch unmittelbar nach Einführung des Braunsteins in die Mefsglocke vornehmen kann. Die Verbrennung der Gasmenge aus den oberen Teufen des Ofens mit Sauerstoff erfolgt vollständig, wenn man von dem letzteren einen nicht zu grofsen Ueberschufs anwendet, wie man sich leicht durch Verbrennung des rückständigen Gasvolumens mit Knallgas überzeugen kann; dagegen müssen die Gemenge aus den unteren Teufen mit Knallgas gemengt werden, um eine vollständige Verbrennung zu erleiden.

Die am 5. und 6. April d. J. gemeinschaftlich mit Hrn. Ober-Bergrath Fulda angestellten Versuche umfassen die in den oberen und unteren Teufen aufgesammelten gasförmigen Hohofenproducte, und zwar bei einem Betriebe:

- 1) mit Coaks bei heifser Luft,
- 2) mit Coaks und $\frac{1}{3}$ Holzkohlen bei heifser Luft,
- 3) mit Holzkohlen bei heifser Luft,
- 4) mit Holzkohlen bei kalter Luft.

Folgendes sind die bei der Untersuchung erhaltenen Resultate:

Versuch I.

- 1) erhalten bei Schaumburger Coaks, 6 Fufs unter der Ofengicht und 2 F. unter der obersten Kohlengicht.

- 2) Temperatur des Windes 135° C;
 3) Pressung 18 Lin.
 4) Temperatur der Gichtgase 300°
 5) Gichtgase nur nach vorheriger Erhitzung entzündlich.
 6) Geruch der Gase widrig empyreumatisch.
 7) Schlacke auffallend leichtflüssig.

	Volumen.	Temp. Celsius.	Druck Meter.	Corr. Vol. b. 0° u. 1 ^m .
Ursprüngliches	158,5	20,0	0,5026	74,1
Anfängliches nach Einführung des Mn	163,2	20,0	0,5073	77,01
Späteres nach Einführung des Mn	157,0	12,5	0,5057	75,86
Nach Entfernung des Mn	153,0	12,5	0,5020	72,95
Nach Absorption der Kohlensäure	141,5	20,0	0,4910	64,20
Nach Zulassung des Sauerstoffs	178,0	19	0,5280	89,36
Nach erfolgter Verbrennung	163,0	18,5	0,5125	77,83
Nach Absorption der gebildeten C	140,0	11,5	0,4933	65,79
Nach Absorption des überschüssigen O ¹⁾	115,0	16,0	0,4675	50,30.

Menge der entzündlichen Gase	13,48
Gebildete Kohlensäure	12,04
Verbrannter Sauerstoff	9,67.

Zusammensetzung der Gase dem Volumen nach:

- 1) Dabei wurde die durch Einwirkung von phosphatischer Säure auf die hie und da mit kohlensaurem Kali beschmutzten Wände der Messglocke wieder frei gemachte Kohlensäure durch noch einmaliges Einbringen einer Kalihydratkugel entfernt.

Stickstoff	68,45
Kohlensäure	11,81
Schweflige Säure	1,55
Grubengas	2,63
Kohlenoxyd	13,62
Wasserstoff	1,94
	<hr/> 100,00.

Versuch II.

- 1) Erhalten bei $\frac{4}{3}$ Schaumburger Coaks und $\frac{1}{3}$ Holzkohlen, bei 5 Fufs unter der Ofengicht und 2 Fufs unter der obersten Kohlengicht.
- 2) Temperatur des Windes 123° C.
- 3) Pressung 18 Lin.
- 4) Temperatur der Gichtgase 250° C.
- 5) Gichtgase ohne Erhitzung nicht brennbar.
- 6) Gase, widrig empyreumatisch riechend, wie bei Vers. I.
- 7) Schlacke leichtflüssig.

	Volumen.	Temp. Celsius.	Druck Meter.	Corr. Vol. b. 0° u. 1 ^m .
Ursprüngliches	180	11	0,5295	96,12
Anfängliches nach Einführung des Mn	193	11	0,5295	98,13
Späteres nach Einführung des Mn	191	11	0,5295	97,10
Nach Entfernung des Mn	187	11	0,5295	95,09
Nach Absorption der C	172,5	10	0,5165	84,88
Nach Zulassung des O	212,0	10,7	0,5552	112,04
Nach der Verbrennung	193,5	10,7	0,5368	98,76
Nach Absorption der gebildeten C	167,5	17,7	0,5103	79,16
Nach Absorption des überschüssigen O	149,5	21	0,4929	65,66

Menge der brennbaren Gase	19,22
Gebildete Kohlensäure	19,61
Verschwundener Sauerstoff	13,66.

Zusammensetzung der Gase dem Volume nach:

Stickstoff	68,31
Kohlensäure	10,62
Schweflige Säure	1,07
Grubengas	2,81
Kohlenoxyd	17,19
	<hr/> 100,00.

Versuch III.

- 1) Erhalten bei Holzkohlen, 5 Fufs unter der Ofengicht und 2 Fufs unter der obersten Kohlengicht.
- 2) Temperatur des Windes 125° C.
- 3) Pressung 17 Lin.
- 4) Temperatur der Gichtgase 200°.
- 5) Die Gichtgase brennen auf Augenblicke ohne vorherige Erhitzung.
- 6) Flamme vor dem Auge kleiner als gewöhnlich, dagegen die von der Gicht über den Brillheerd geleitete, und zur Erhitzung des Windes benutzte Gichtflamme unverhältnismässig groß.
- 7) Schlacke etwas schwerflüssiger.

	Volumen.	Temp. Cels.	Druck Meter.	Corr. Vol. b. 0° u. 1 ^m .
Anfängliches	147,7	12	0,5025	71,02
Anfängliches nach Einführung des Mn	152,0	12	0,502	73,08
Späteres nach Einführung des Mn	150,7	12	0,502	72,46
Nach Entfernung des Mn	146,4	12	0,5025	70,40
Nach Absorption der C	133,4	11	0,4903	62,82

	Volumen.	Temp. Cels.	Druck Meter.	Corr. Vol. b. 0° u. 1 ^m .
Nach Zulassung des Sauerstoffs	172,6	11,7	0,5288	87,50
Nach erfolgter Verbrennung	156,4	11,7	0,5014	75,18
Nach Absorption der gebildeten C	133,7	10	0,4644	59,85
Nach Absorption des überschüssigen O	111,6	22,5	0,46,19	47,54.
Menge der entzündlichen Gase			15,28	
Gebildete Kohlensäure			15,33	
Verbrennter Sauerstoff			11,33.	

Zusammensetzung der Gase dem Volumen nach:

Stickstoff	66,94
Kohlensäure	10,67
Schweflige Säure	0,87
Grubengas	3,49
Kohlenoxyd	18,03
	<hr/> 100,00.

Versuch IV.

- 1) Erhalten bei Holzkohlen, 5 Fufs unter der Ofengicht und 2 Fufs unter der obersten Kohlengicht.
- 2) Temperatur des Windes 10° C.
- 3) Pressung 19 Lin.
- 4) Die Gase leicht ohne vorherige Erhitzung brennbar.
- 5) Die herabgeleitete Flamme über den Brillheerden außerordentlich stark und lebhaft, mit rothgelber Farbe brennend.
- 6) Schlacke nicht sehr flüssig.

	Volu- men.	Temp. Celsius.	Druck Meter.	Corr. Vol. b. 0° u. 1 ^m .
Ursprüngliches	158,3	11,5	0,5123	77,75
Anfängliches nach Einfüh- rung des Mn	163,2	11,5	0,5170	80,89
Späteres nach Einführung des Mn	162,8	11,5	0,5139	80,22
Nach Entfernung des Mn	158,7	15,7	0,5096	77,07
Nach Absorption der \dot{C}	147,7	12,2	0,5000	71,31
Nach Zulassung von O	192,3	13	0,5443	100,28
Nach der Verbrennung	171,0	13	0,5232	85,98
Nach Absorption der \dot{C}	143,3	13	0,4942	68,22
Nach Absorption des O	118,5	15,7	0,4660	52,88.
Brennbare Gase			18,47	
Gebildete Kohlensäure			17,76	
Verbrannter Sauerstoff			13,63.	

Demnach ist die Zusammensetzung des Gasgemenges
dem Volumen nach:

Stickstoff	67,97
Kohlensäure	7,41
Schweflige Säure	0,86
Grubengas	3,77
Kohlenoxyd	19,07
Wasserstoffgas	0,92
	<hr/> 100,00.

Versuch V.

- 1) Erhalten bei Schaumburger Coaks und $\frac{1}{3}$ Holzkoh-
len, 12 $\frac{1}{2}$ Fufs unter der Ofengicht und 11 Fufs
unter der obersten Kohlengicht.
- 2) Temperatur des Windes 135° C.
- 3) Pressung 18,5 Lin.

4) Gichtgase, rein naphthalinartig riechend, nicht brennbar ohne vorherige Erhitzung.

5) Schlacke ziemlich flüssig.

	Volu- men.	Temp. Celsius.	Druck Meter.	Corr. Vol. b. 0° u. 1 ^m .
Ursprüngliches	164,0	20	0,5100	77,81
Anfängliches nach Einfüh- rung des Mn	168,5	20	0,5142	80,36
Späteres nach Einführung des Mn	165,0	16	0,5107	79,49
Nach Entfernung des Mn	160,2	16	0,5052	76,90
Nach Absorption der C	130,5	17,7	0,4743	58,72
Nach Zulassung des O	181,5	17,7	0,5254	90,12
Nach der unvollkommenen Verbrennung	176,0	16	0,5204	87,12
Nach Zulassung von Was- serstoff	243,5	16	0,5876	135,6
Nach Zulassung von Sauer- stoff	279,0	16	0,6241	16,49
Nach der Verbrennung	177,0	16	0,5214	855,3
Nach Absorption der Koh- lensäure	166,0	16	0,5096	80,50
Nach Absorption des Sauer- stoffs	120,1	16,7	0,4690	53,67.

Brennbare Gase	5,05
Gebildete Kohlensäure	5,03
Verbrannter Sauerstoff	9,37.

Zusammensetzung der Gase dem Volume nach:

Stickstoff	68,99
Kohlensäure	23,42
Schweflige Säure	1,12
Grubengas	5,86
Kohlenoxyd	0,61
	<hr/> 100,00.

Versuch VI.

- 1) Erhalten bei Schaumburger Coaks, 12 Fufs unter der Ofengicht, 11 F. unter der obersten Kohlengicht.
- 2) Temperatur des Windes 143° C.
- 3) Pressung 19 Lin.
- 4) Die Gichtgase aus dieser Tiefe zeigten einen reinen Naphtalingeruch, und waren für sich nicht entzündlich.
- 5) Schlacke sehr leichtflüssig.

	Volumen.	Temp. Celsius.	Druck Meter.	Corr. Vol. b. 0° u. 1 ^m .
Ursprüngliches	130,5	13,5	0,4765	59,19
Anfängliches nach Einführung des Mn	135,5	13,5	0,4811	62,05
Späteres nach Einführung des Mn	134,5	13,5	0,4800	61,45
Nach Entfernung des Mn	130,5	13,5	0,4765	58,59
Nach Absorption der Kohlensäure	106,0	11	0,4487	46,14
Nach Zulassung von Wasserstoff	128,5	11,5	0,4714	57,47
Nach Zulassung von Sauerstoff	156,0	11,5	0,4991	74,04
Nach der Verbrennung	120,3	11,5	0,4620	51,66
Nach Absorption der Kohlensäure	113,5	11	0,4563	49,14
Nach Absorption des Sauerstoffs	101,3	19	0,4477	41,74

Volumen der brennbaren Gase	4,40
Volumen der gebildeten Kohlensäure	2,52
Verschwundener Sauerstoff	3,50.

Daher ist die Zusammensetzung der Gase:

Stickstoff	70,52
Kohlensäure	21,03
Schweflige Säure	1,02
Grubengas	1,47
Kohlenoxyd	2,79
Wasserstoff	3,17
	<hr/> 100,00.

Versuch VII.

- 1) Erhalten bei Holzkohlen, 12 Fuß unter der Ofengicht.
- 2) Temperatur des Windes 155° C.
- 3) Pressung 18 Lin.
- 4) Temperatur der Gichtgase 280° C.
- 5) Verhalten des Ofens wie bei Versuch III.

	Volu. men.	Temp. Celsius.	Druck Meter.	Corr. Vol. b. 0° u. 1 ^m .
Ursprüngliches	139,2	19	0,4853	63,06
Anfängliches nach Einfüh- rung des Mn	144,2	19	0,4901	65,98
Späteres nach Einführung des Mn	140,5	14	0,4920	65,68
Nach Entfernung des Mn	136,0	14	0,4872	62,76
Nach Absorption der Koh- lensäure	116,0	14	0,4664	51,21
Nach Zulassung von Was- serstoff	153,0	14	0,5040	73,07
Nach Zulassung von Sauer- stoff	184,0	14	0,5342	93,19
Nach der Verbrennung	122,3	15	0,4595	53,01
Nach Absorption der C	107,1	13	0,4572	46,49
Nach Absorption des Sauer- stoffs	100,0	16,7	0,4494	42,09
Menge der entzündlichen Gase			9,12	
Gebildete Kohlensäure			6,52	
Verbrannter Sauerstoff			4,79.	

Zusammensetzung der Gase dem Volume nach:

Stickstoff	66,74
Kohlensäure	18,30
Schweiflige Säure	0,48
Grubengas	2,07
Kohlenoxyd	5,52
Wasserstoff	6,89
	<hr/> 100,00.

Versuch VIII.

- 1) Erhalten bei Holzkohlen, 12 F. unter der Ofengicht.
- 2) Temperatur des Windes 10° C.
- 3) Pressung des Windes 19 Lin.
- 4) Die Gase brennen nicht ohne vorherige starke Erhitzung, und zeigen einen eigenthümlichen, nicht stinkenden Geruch.
- 5) Schlacke zäher als gewöhnlich.
- 6) Temperatur der Gichtgase 285° C.

	Volumen.	Temp. Celsius.	Druck Meter.	Corr. Vol. b. 0° u. 1 ^m .
Anfängliches	127,5	18	0,4743	56,65
Anfängliches nach Einführung des Mn	132,5	18	0,4798	59,55
Späteres nach Einführung des Mn	131,8	16,7	0,4780	59,43
Nach Entfernung des Mn	127,5	18	0,4743	56,65
Nach Absorption der C	106,7	18	0,4527	45,26
Nach Zulassung des O	136,0	18,5	0,4822	61,35
Nach der Verbrennung	124,0	18,5	0,4705	54,58
Nach Absorption der C	110,5	14,0	0,4574	48,02
Nach Absorption des Sauerstoffs	89,0	16,0	0,4363	36,63.
Volumen der brennbaren Gase				8,51
Volumen der gebildeten Kohlensäure				6,56
Volumen des absorbirten Sauerstoffs				4,70.

Zusammensetzung der Gase:

Stickstoff	64,66
Kohlensäure	20,11
Schweflige Säure	0,21
Grubengas	0,53
Kohlenoxydgas	11,05
Wasserstoff	3,44
	<hr/> 100,00.

Uebersichtliche Zusammenstellung der erhaltenen Gase.

	Coaks bei heißer Luft.	Coaks u. $\frac{1}{2}$ Holzkohl. b. heißer Luft.	Holzkohlen bei heißer Luft.	Holzkohlen bei kalter Luft.
Aus den oberen Teufen des Ofens.				
Stickstoff	I. 68,45	II. 68,31	III. 66,94	IV. 67,97
Kohlensäure	11,81	10,62	10,67	7,41
Schweflige Säure	1,55	1,07	0,87	0,86
Grubengas	2,63	2,81	3,49	3,77
Kohlenoxydgas	13,62	17,19	18,03	19,07
Wasserstoff	1,94	0,00	0,00	0,92
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Aus den unteren Teufen des Ofens.

	V.	VI.	VII.	VIII.
Stickstoff	70,52	68,99	66,74	64,66
Kohlensäure	21,03	23,42	18,30	20,11
Schweflige Säure	1,04	1,12	0,48	0,21
Grubengas	1,47	5,86	2,07	0,53
Kohlenoxyd	2,79	0,61	5,52	11,05
Wasserstoff	3,17	0,00	6,89	3,44
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

(Schluß im nächsten Heft.)

VI. *Elektro-chemisches Verfahren zur Vergoldung von Silber und Messing;*
von Hrn. De la Rive.

Man giesse eine möglichst neutrale und sehr verdünnte Auflösung von Goldchlorid (5 bis 10 Milligramm. auf 1 Cubikcentimeter Lösung) in einen cylindrischen Schlauch von Blase (einen Darm? *P.*), tauche letzteren in einen Glashafen, welcher sehr schwach gesäuertes Wasser, und, darin stehend, eine Zinkplatte enthält, verbinde den zu vergoldenden Gegenstand durch einen Metalldraht mit dem Zink, und tauche ihn nun (aber nicht eher) in die Goldlösung. Nach etwa einer Minute ziehe man den Gegenstand heraus, wische ihn mit feiner Leinwand ab und reibe ihn stark damit; man wird ihn dann schon etwas vergoldet finden; nach zwei bis drei ähnlichen Eintauchungen ist er vollends so dick vergoldet, daß eine weitere Verlängerung der Operation nutzlos seyn würde, — Zum Gelingen des Processes ist erforderlich, daß man dem Wasser, worin das Zink steht, nicht mehr als einige Tropfen Schwefel- oder Salpetersäure zusetze, damit der Strom so schwach sey, daß sich kein Wasserstoff an dem zu vergoldenden Gegenstand entwickelt; dieser muß vorher entweder gesäubert (*decapé*) oder polirt seyn. Im ersten Fall besitzt die Vergoldung einen hohen Glanz, im zweiten ist sie matt. Das Säubern, dem ein Entfernen von Fettigkeiten und Unreinigkeiten voran gegangen seyn muß, geschieht am besten, indem man den Gegenstand mit Zink in gesäuertem Wasser zur Kette verbindet, so daß sich Wasserstoff an ihm entwickelt. Die Farbe der Vergoldung hängt von dem Feingehalt des Goldes und der Concentration der Lösung ab. Auf diese Weise hat Hr. De la R. silberne Theelöffel vergoldet (*Compt. rend. T. X p. 579*).

VII. *Ueber die Einwirkung des Kaliums (und Natriums) auf einige Aethyloxydsalze;*
von Carl Löwig und Sal. Weidmann,

Die Existenz der organischen Radicale ist in neuester Zeit durch die Hypothese der organischen Wasserstoffsäuren, und mehr noch durch die der Typen in Zweifel gestellt worden. Ein Haupteinwurf, der sich gegen das Bestehen organischer Radicale machen läßt, besteht darin, daß nur wenige derselben für sich bekannt sind, und daß die Verbindungen derselben mit mehreren Atomen Sauerstoff nicht in niedrigere Verbindungsstufen durch reducirende Stoffe zurückgeführt werden können; dieß gilt besonders für die organischen Säuren. Es versteht sich von selbst, daß die Hypothese der Typen die der Wasserstoffsäure umstößt; denn beide können unmöglich neben einander bestehen. Die Annahme von mehratomigen Wasserstoffsäuren läßt sich noch, obgleich nur gezwungen, mit der von organischen Radicalen vereinigen, sie setzt aber eine solche Unzahl von hypothetischen Stoffen voraus, daß sie schon deshalb, vorausgesetzt daß sie, wie es in der That der Fall ist, die Erscheinungen wenigstens nicht besser zu erklären vermag als die Oxydtheorie, verworfen werden sollte. Auch ist kein Grund vorhanden, bei den Hydraten der Säuren eine andere innere Constitution vorauszusetzen, wie bei den Hydraten der Basen; beide Klassen von Verbindungen gehen so in einander über, daß unmöglich eine Gränze zwischen beiden gezogen werden kann. Ist demnach Schwefelsäurehydrat aus $(\text{SO}_4) + \text{H}_2$ zusammengesetzt, so besteht auch das Kalihydrat aus $\text{KO}_2 + \text{H}_2$; oder, da im Hydrate der Säure die negativen Elemente das zusammengesetzte Radical bilden, so kann auch angenommen

werden, daß in den Hydraten der Basen die positiven das Radical hervorbringen. Das Kalihydrat besteht dann aus $(KH_2) + O_2$ oder auch aus $O_2 + (KH_2)$; eine Analogie zwischen den Hydraten der Basen und der Sauerstoffsäuren wäre auf diese Weise hergestellt. Gegen die Consequenz läßt sich schwerlich etwas einwenden; aber daß eine solche Annahme bei den Basen unstatthaft ist, daß sie mit der einfachen Art, nach welcher die Zusammensetzung der Hydrate der Basen bis jetzt betrachtet wurde, gar keinen Vergleich aushält, ergiebt sich schon auf den ersten Blick.

Wird der Weingeist als das Hydrat des Aethers betrachtet, so ergiebt sich aus der Einwirkung des Kaliums auf denselben, daß der Aether keine Zersetzung erleidet; nur das Hydratwasser wird zersetzt, und das gebildete Kali verbindet sich mit dem Aether. In dieser Verbindung vertritt der Aether die Stelle des Wassers im Kalihydrat; Aetherkali und Kalihydrat sind demnach in gewisser Beziehung analoge Verbindungen. Es war vorauszusehen, daß Kalium auf Verbindungen des Aethers mit organischen Säuren eben so zersetzend einwirken werde, wie auf den Weingeist; nämlich, daß es der organischen Säure werde Sauerstoff entziehen, eben so wie dem Hydratwasser des Aethers im Weingeist. Es war demnach die Möglichkeit gegeben, organische Säuren zu reduciren, ohne das Radical zu zerstören. Lassen sich aber auf diese Weise verschiedene Oxydationsstufen ein und desselben Radicals darstellen, so kann auch die innere Zusammensetzung der organischen Säure keine andere seyn, als die der unorganischen, d. h. sie müssen aus Sauerstoff bestehen, verbunden mit zusammengesetzten Radicalen. Eben so wenig aber, wie mit der Typenhypothese die Theorie der organischen Radicale vereinigt werden kann, läßt sich, wie sich von selbst versteht, mit den organischen Radicalen die Grund-
idee

idee der Typen vereinigen. Von diesen Ideen ausgehend, haben wir die folgende Untersuchung unternommen ¹⁾).

1) Schon im Bd. XXXXII S. 404 dies. Annalen habe ich angegeben, daß die Versuche, welche ich über die Einwirkung des Kaliums auf Essigäther, Ameisenäther, Kleeäther und einige andere vorgenommen habe, vollkommen die Ansicht bestätigen, daß das Kalium diese Verbindungen auf ähnliche Weise zersetze, wie den Weingeist, daß es nämlich eben so wie bei dem letzteren auf das Wasser, bei den ersteren auf die Säure einwirke. Der Zweck der damals publicirten Abhandlung war, wie ich bestimmt a. a. O. S. 415 angegeben, kein anderer, als eine Reihe von Verbindungen, bei welchen eine gleiche innere Constitution angenommen wurde, der zersetzenden Einwirkung eines und desselben Stoffes zu unterwerfen, und dabei zu beobachten, ob die Erscheinungen, welche die verschiedenen Verbindungen zeigen, bei denselben die gleiche seyen. Es sollte allein nur nachgewiesen werden, ob die Verbindungen, welche als Weingeist betrachtet werden, mit Kalium in Berührung gebracht, Wasserstoffgas entwickeln oder nicht. Die Zersetzungsproducte, welche sich ergaben, wurden nur oberflächlich berührt, und mußten weiteren Untersuchungen unterworfen werden. Die Einwirkung des Kaliums auf Holzgeist (welcher, wie sich später ergab, Xylit gewesen) bildete den Anfangs- und wenn man will auch Endpunkt der schönen mühevollen Arbeit von Weidmann und Schweizer über Holzgeist, Xylit etc., eine Untersuchung, welche in Beziehung auf Gründlichkeit und Ausdauer einen ehrenvollen Platz in der organischen Chemie einnehmen wird. Auch in gegenwärtiger Abhandlung war es eine allgemeine Idee, welche wir verfolgten, und die einzelnen Zersetzungsproducte, welche sich durch die Untersuchung ergaben, namentlich die neuen Säuren, welche wir gefunden, müssen gründlicheren Untersuchungen unterworfen werden, was auch jedenfalls geschehen wird. Jeder, der sich mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt, oder beschäftigt hat, wird mit mir übereinstimmen, wenn ich behaupte, daß dieselben sehr delicateser Natur sind; denn will man eine richtige Einsicht in den Vorgang der Einwirkung des Kaliums erhalten, so kann man nur mit wenigem Material auf einmal operiren, und deshalb erhält man die Producte auch nur in sehr geringer Menge. Zu diesen Bemerkungen finde ich mich veranlaßt, weil ich leider beobachten mußte, daß der früheren Abhandlung von mehreren Seiten eine ganz andere Bedeutung gegeben wurde, als ich ihr selbst gegeben habe. So bemerkt namentlich Berzelius in seinem Jahresbericht, No. XVIII S. 456, „vermuthlich wollte Löwig glauben machen, er habe eine Verbindung etc. entdeckt“ — eine Beschuldigung,

Ueber die Einwirkung des Kaliums auf Essigäther.

Der Essigäther wird augenblicklich vom Kalium zersetzt. Die Einwirkung ist besonders im Anfange sehr heftig und geht öfters bis zur Entzündung. Es ist deshalb nöthig, anfangs die Einwirkung durch Abkühlung des Apparats zu vermindern, und erst dann wieder Kalium zuzufügen, wenn das früher zugesetzte vollständig verschwunden ist. In dem Verhältnisse als die Zersetzung weiter schreitet, vermindert sich die Einwirkung des Kaliums, und muß zuletzt durch gelindes Erwärmen unterstützt werden. Geht die Einwirkung langsam und ruhig von Statten, so geräth der Essigäther in gelindes Kochen; es scheidet sich sogleich ein erstes flockiges Salz ab, welches jedoch bei sehr rascher Einwirkung eine gelbliche oder auch braune Farbe annimmt. Ein permanentes Gas wird nicht entwickelt. Wird das Zufügen von Kalium so lange fortgesetzt, bis es nicht mehr verschwindet, so erstarrt das Ganze beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse.

Die so erhaltene Salzmasse gab, mit Wasser vermischt, eine braune Lösung, auf deren Oberfläche sich eine farblose ätherische Flüssigkeit abschied. Die letztere wurde von der wässrigen Lösung getrennt.

Untersuchung der ätherischen Flüssigkeit.

Diese wurde einige Tage auf Chlorcalcium gestellt, und dann auf dem Wasserbade vom Chlorcalcium abdestillirt und in zwei Portionen aufgefangen. Sie kam in ihren äußeren Eigenschaften ganz mit Essigäther überein; die Analysen gaben folgende Resultate:

vor der ich mich förmlich verwahre, weil ich mir bewußt bin, zu einer solchen niemals Veranlassung gegeben zu haben, oder wenigstens nie *absichtlich* habe geben wollen, und beziehe mich deshalb nochmals auf den Schluß der obengenannten Abhandlung.

Löwig.



I. 0,250 Grm. der ersten Portion gaben:

Kohlensäure 0,495 = Kohlenstoff 0,1869
 Wasser 0,200 = Wasserstoff 0,0222.

II. 0,215 Grm. der zweiten Portion gaben:

Kohlensäure 0,424 = Kohlenstoff 0,1172
 Wasser 0,180 = Wasserstoff 0,0200

in 100 Theilen:

	I.	II.		Berechnet.
Kohlenstoff	54,76	54,51	C ₈	55,02
Wasserstoff	8,88	9,30	H ₁₆	8,98
Sauerstoff	36,36	36,19	O ₄	36,00
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00		<hr/> 100,00.

Die ätherische Substanz war demnach reiner Essigäther, welcher der Einwirkung des Kaliums entgegen war.

Untersuchung der wässrigen Lösung.

Die vom Essigäther getrennte braungefärbte wässrige Lösung wurde auf dem Wasserbade destillirt; dabei ging eine geistige Flüssigkeit in ziemlicher Menge über, welche sich mit Weingeist in allen Verhältnissen vermischte. Das Destillat wurde auf Chlorcalcium gestellt, und nach einiger Zeit destillirt. Die Analyse der entwässerten Flüssigkeit gab folgende Resultate:

0,293 Grm. Substanz gaben:

Kohlensäure 0,566 = Kohlenstoff 0,1565
 Wasser 0,265 = Wasserstoff 0,0294

in 100 Theilen:

Kohlenstoff	53,41
Wasserstoff	10,03
Sauerstoff	36,56
	<hr/> 100,00.

Diese Resultate stehen in der Mitte zwischen der Zusammensetzung des Essigäthers und der des Weingeistes. Die untersuchte Flüssigkeit konnte demnach ein Gemenge

von beiden seyn. Um hierüber Gewissheit zu erhalten, wurde eine neue Menge Essigäther mit Kalium behandelt, und von der erhaltenen Salzmasse der unzersetzte Essigäther vor dem Vermischen mit Wasser vollständig abdestillirt. Der Rückstand wurde sodann in wenig Wasser gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade destillirt. Dieses Destillat gab nach der Entwässerung folgende Resultate:

I. 0,437 Substanz gaben

Kohlensäure	0,826 = Kohlenstoff	0,2284
Wasser	0,505 = Wasserstoff	0,0561.

II. 0,474 Grm. Substanz gaben

Kohlensäure	0,913 = Kohlenstoff	0,2525
Wasser	0,531 = Wasserstoff	0,0590

in 100 Theilen:

	I.	II.		Berechnet.
Kohlenstoff	52,26	53,29	C ₄	52,68
Wasserstoff	12,84	12,45	H _{1,2}	12,89
Sauerstoff	34,90	34,28	O ₂	34,43
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>		<u>100,00.</u>

Die vom Essigäther und Weingeist befreite wässrige Lösung war stark alkalisch. Sie wurde neutralisirt und mit der Flüssigkeit folgende Untersuchungen vorgenommen.

Ein Theil derselben wurde in einer Röhre über Quecksilber mit Sauerstoff in Berührung gebracht. Die Flüssigkeit stieg fast augenblicklich in die Höhe. Der andere Theil wurde mit salpetersaurem Silberoxyd gelinde erwärmt, wobei sogleich metallisches Silber abgeschieden wurde. Wurde die mit Sauerstoff längere Zeit in Berührung gelassene Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd erwärmt, so wurde keine Reduction mehr beobachtet.

Ein anderer Theil der alkalischen Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure übersättigt; dadurch entfärbte sie sich, während einige Flocken einer gelben Substanz niederge-

geschlagen wurden. Die saure Flüssigkeit wurde einer Destillation unterworfen und dabei die Luft sorgfältig abgehalten. Es ging eine Säure über, welche in den äusseren Eigenschaften sehr mit der Essigsäure übereinkam. Das saure Destillat löste Silberoxyd auf; wurde aber die Auflösung nur gelinde erwärmt, so fiel sogleich metallisches Silber zu Boden. Wurde die Flüssigkeit mit einem Ueberschufs von Silberoxyd erwärmt, so blieb essigsäures Silberoxyd in der Auflösung, welches nicht mehr reducirend auf eine andere Menge Silberoxyd einwirkte. Eben so wie das Silberoxyd reducirte das saure Destillat auch salpetersaures Silberoxyd.

Der größte Theil des sauren Destillats wurde mit kohlensaurem Baryt gesättigt, und die gesättigte Flüssigkeit bei Zutritt der Luft abgedampft. Das erhaltene Barytsalz hatte eine schwach gelbliche Farbe und krystallisirte sehr schwierig. Das getrocknete Salz wurde mit Weingeist ausgezogen, welcher die färbende Substanz aufnahm. Es wurde abermals ausgetrocknet und dann der Analyse unterworfen.

1) 0,260 Grm. Salz gaben 0,239 schwefelsauren Baryt = 0,1568 oder 60,31 Proc. Baryt.

2) 0,491 Grm. Salz gaben:

Kohlensäure 0,242 = Kohlenstoff 0,0689

Wasser 0,122 = Wasserstoff 0,0136

in 100 Theilen:

Kohlenstoff 13,63

Wasserstoff 2,77.

60,31 Baryt halten 4,80 Kohlenstoff als Kohlensäure zurück. 100 Theile Salz enthalten demnach:

	Gefunden.		Berechnet.
Kohlenstoff	18,32	C ₄	19,12
Wasserstoff	2,77	H ₆	2,34
Sauerstoff	18,60	O ₃	18,75
Baryt	60,31	B	59,79
	<hr/> 100,00		<hr/> 100,00.

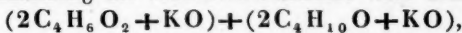
Das untersuchte Salz war demnach essigsaurer Baryt.

Nachdem von dem schwefelsauren Kali durch wiederholten Zusatz von Wasser alle flüchtige Säure abdestillirt worden war, wurde der Rückstand mit kohlensaurem Kali gesättigt, dann abgedampft und die trockne Masse mit Weingeist ausgezogen. Diese nahm jedoch nur eine sehr geringe Menge eines braunen Stoffes auf, welche die Kaliverbindung des eben erwähnten, durch Säuren in Flocken ausscheidbaren braunen Harzes zu seyn schien. Der in Weingeist unlösliche Theil war
• frei von organischer Materie.

Die Producte, welche demnach durch Einwirkung des Kaliums auf Essigäther nach den mitgetheilten Untersuchungen erhalten werden, sind Weingeist und eine Verbindung des Acetyls mit Sauerstoff, welche weniger Sauerstoff enthält als die Essigsäure. Die kleine Menge der harzigen Substanz, welche auch nur bei zu rascher Einwirkung des Kaliums gebildet wird, kann nur als ein sehr unbedeutendes Nebenproduct angesehen werden. Auch der Weingeist kann nur bei Behandlung der Salzmasse mit Wasser entstehen, und in derselben muß Aether angenommen werden. Da aber bei der Destillation für sich, ohne Wasser, kein Aether erhalten wird, so folgt, daß derselbe an Kali gebunden seyn muß. Es entsteht daher bei der Einwirkung des Kaliums auf Essigäther Aetherkali, oder jedenfalls eine Verbindung, welche den Aether bei höherer Temperatur nicht abgibt. Das Kalium entzieht also der Essigsäure Sauerstoff und verwandelt dieselbe in ein niedrigeres Oxyd des Acetyls; das gebildete Kali bleibt zum Theil mit der verdünnten Säure, zum Theil (wahrscheinlich) mit dem freigewordenen Aether verbunden. Für die letzte Ansicht spricht namentlich auch die stark alkalische Reaction der in Wasser gelösten Salzmasse.

Fragt man nun: welche Verbindung des Acetyls mit Sauerstoff wird durch die reducirende Einwirkung des

Kaliums auf Essigsäure gebildet? so können mehrere Fälle als möglich gedacht werden. Es kann nämlich entstehen Acetyloxyd ($C_4H_6 + O$), Unteracetylige Säure (Xylitsäure ($C_4H_6O_{1\frac{1}{2}}$) und Acetylige Säure ($C_4H_6O_2$). Wird Acetyloxyd gebildet, so muß bei Auflösung der Salzmasse in Wasser Aldehyd gebildet werden. Aber schon der Geruch derselben zeigt deutlich, daß kein Aldehyd vorhanden ist. Um jedoch hierüber Gewißheit zu erhalten, haben wir eine neue Quantität Essigäther durch Kalium zersetzt. Die Masse wurde sogleich nach beendigter Einwirkung mit Schwefelsäure übersättigt und im Wasserbade destillirt. Das geistige Destillat wurde mit Aether vermischt und mit Ammoniakgas gesättigt. Es konnte aber kein Aldehyd-Ammoniak erhalten werden. Ob aber unteracetylige oder acetylige Säure gebildet werden, läßt sich wegen der Schnelligkeit, mit der dieselben, besonders bei Anwesenheit von Basen, in Essigsäure übergehen, durch Versuche kaum ermitteln. Bildet sich acetylige Säure, so wird der Essigsäure 1 At. Sauerstoff entzogen. Zugleich entsteht ein Atom Kali. Es kann nun angenommen werden: $\frac{1}{2}$ Atom Kali bleibt mit der Säure zu einem sauren Salze verbunden, während $\frac{1}{2}$ At. Kali sich mit dem Aether vereinigt. Die Zusammensetzung der reducirten Salzmasse wäre demnach:



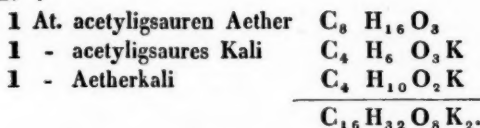
oder es entsteht acetyligsaures Kali, mit welchem der Aether verbunden bleibt, und sich in dieser Verbindung wie Wasser verhält, wodurch $(C_4H_6O_2 + KO) + C_4H_{10}O$ gebildet wird, oder auch, es kann angenommen werden, es entstehe ein basisches Doppelsalz, bestehend aus basisch-acetyligsaurem Kali und basisch-acetyligsaurem Aether. Gegen die Bildung der acetyligen Säure spricht aber die stark alkalische Reaction der in Wasser gelösten Masse. Denn mag auch die eine oder die andere Ansicht angenommen werden: in der wässrigen Auflösung muß stets einfach acetyligsaures Kali vorhanden seyn.

Nun läßt sich allerdings behaupten, acetylige Säure müsse eine schwächere Säure seyn, wie Essigsäure, und 1 At. derselben könne daher 1 At. Kali nicht vollständig neutralisiren. Dagegen aber müssen wir einwenden, daß die wäßrige Lösung, auf die Zunge gebracht, fast wie reines Kali wirkt, dieselbe jedenfalls viel alkalischer ist, als kohlensaures Kali, was von der acetyligen Säure doch nicht wohl vorausgesetzt werden darf.

Zwar könnte noch angenommen werden, 2 At. Kalium entziehen 2 At. Essigäther 2 At. Sauerstoff, und es bilden sich acetyligsaures Kali, acetyligsaurer Aether und Aetherkali.



bilden:

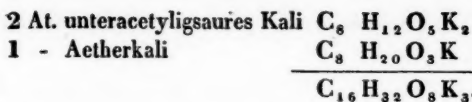


Dagegen aber sprechen die mitgetheilten Analysen; auch würden ohne Zweifel durch weitere Reduction Verbindungen entstehen, ähnlich denen, welche aus Mesiten, Xylit etc. erhalten werden.

Die größte Wahrscheinlichkeit hat demnach nur die Annahme, daß unteracetylige Säure gebildet werde. Indem nämlich 3 At. Kalium 2 At. Essigäther 3 At. Sauerstoff entziehen, bilden sich 2 At. unteracetyligsaures Kali und 1 At. Aetherkali, welches auf 2 At. Aether 1 At. Kali enthält.



bilden:



In Beziehung auf die vorliegende Frage ist es jedoch gleichgültig, ob acetylige oder unteracetylige Säure gebildet werde. Das Resultat steht fest: das Kalium reducirt die Essigsäure, und die verdünnte Säure geht durch Sauerstoffaufnahme wieder in Essigsäure über, das Radical erleidet daher bei der Einwirkung des Kaliums keine Veränderung.

Ueber die Einwirkung des Natriums auf Benzoëäther.

Natrium wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf den Benzoëäther. Die Einwirkung beginnt erst zwischen 70° bis 80° ; bei 100° ist sie ziemlich lebhaft. So wie die Einwirkung des Natriums beginnt, findet sich der Aether an den Stellen, wo sich das Natrium befindet, dunkel braungelb, welche Farbe nach und nach die ganze Masse annimmt. In dem Verhältniß als die Einwirkung des Natriums zunimmt, verdickt sich die Masse, und sie wird zuletzt selbst unter Mitwirkung der Wärme ganz fest. Aus diesem Grunde entgeht ein großer Theil des Benzoëäthers der Einwirkung des Natriums. Gasentwicklung wird auch hierbei nicht wahrgenommen. Man kann den mit Natrium behandelten Benzoëäther auf 100° und auch darüber erhitzen, ohne daß etwas Flüchtigtes abgeschieden wird. Da der Siedpunkt des Benzoëäthers sehr hoch liegt, so suchten wir den noch unzersetzten Benzoëäther durch Behandlung mit Aether aus der zersetzten Masse auszuziehen. Der Aether wurde im wasserfreien Zustande mit der zersetzten Masse ausgezogen. Dabei bildete sich eine tief dunkelbraun gefärbte ätherische Lösung, während eine Salzmasse abgeschieden wurde. Dieselbe wurde so lange mit wasser-

freiem Aether ausgelaugt, bis sie vollkommen weiß erschien.

Untersuchung der ätherischen Lösung.

Die ätherische Auflösung wurde auf dem Wasserbade einer Destillation unterworfen. Das Destillat war reiner Aether; der Rückstand in der Retorte war braun, ölig, unlöslich in Wasser, mischte sich aber vollständig mit Aether und Weingeist. Auf dem Platinblech erhitzt, verflüchtigte er sich nicht vollständig; es blieb ein kohligter Rückstand, welcher nach und nach vollständig verbrannte, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Wässrige Kalilösung wirkte kaum zersetzend auf die obige Masse ein; es entstand ein wenig benzoësaures Kali, zugleich entstand ein anderes Kalisalz in geringer Menge, welches eine neue Säure enthielt. Dagegen zersetzte eine weingeistige Lösung von Kali, besonders in der Wärme, den öligen Rückstand sehr schnell. Ward nach der Zersetzung die weingeistige Flüssigkeit mit Wasser vermischt, so wurde eine klare braune Lösung erhalten, ohne daß sich etwas abschied. Der Weingeist wurde verdunstet, und die weingeistige Lösung mit Salzsäure übersättigt. Es entstand sogleich ein reichlicher braungefärbter Niederschlag, welcher größtentheils aus Bezoësäure bestand; zugleich aber wurde noch eine Säure abgeschieden, welche wir unterbenzoylige Säure nennen wollen. Um die Benzoësäure von der letzteren zu trennen, wurde der Niederschlag öfters mit kochendem Wasser behandelt, in welchem die unterbenzoylige Säure unlöslich ist. Aus diesen Versuchen geht demnach hervor, daß die in dem Aether aufgelöste ölige braune Flüssigkeit ein Gemenge war von benzoësaurem Aether, welcher der Einwirkung des Natriums entgangen, und unterbenzoyligsauren Aether, welcher durch Zersetzung des ersteren gebildet worden war. Eine Trennung beider Aetherverbindungen ist uns nicht gelungen.

Untersuchung des in Aether unlöslichen Salzes.

Das Salz, welches bei der Behandlung des mit Natrium zersetzten Benzoëäthers zurückblieb, löste sich vollständig in Wasser. Die Lösung war stark alkalisch und gab bei der Destillation Weingeist. Der Rückstand wurde mit Salzsäure übersättigt, wobei eine große Menge Benzoësäure erhalten wurde. Da möglicherweise der Weingeist, welcher erhalten wurde, von Aether herühren konnte, welcher von der Salzmasse gebunden worden war, so wurde eine neue Menge Benzoëäther durch Natrium zersetzt, und die zersetzte Masse, ohne vorherige Behandlung mit Aether, mit Wasser destillirt; jedoch wurde auch bei diesem Versuche viel Weingeist erhalten.

Dafs die durch Salzsäure abgeschiedene Säure nichts anderes war, als Benzoësäure, zeigte eine mit derselben vorgenommene Elementaranalyse. Diese Salzmasse bestand demnach aus Aetherkali, welches bei Berührung mit Wasser in Kalihydrat und Weingeist zerfiel, und aus benzoësaurem Kali.

Untersuchung der unterbenzoyligen Säure.

Die Säure, welche auf die eben angegebene Weise aus dem unterbenzoyligsauren Aether erhalten wurde, besitzt in ihrem reinen Zustande eine gelbbraune Farbe, und gleicht ganz einem Harze. Bei gewöhnlicher Temperatur hat sie die Consistenz von dickem Terpenthin; auf dem Wasserbade schmilzt sie sehr leicht zu einer vollkommen durchsichtigen gelben Flüssigkeit. In Wasser ist sie ganz unlöslich, aber löslich in Weingeist und Aether. Die weingeistige Lösung röthet schwach Lackmus. In wässriger Kalilösung löst sie sich sehr leicht zu einer gelbbraunen Flüssigkeit auf, aus welcher sie durch Säure wieder unverändert niedergeschlagen wird. Sie ist nicht flüchtig, und zersetzt sich bei höherer Temperatur auf ähnliche Weise, wie die Harze.

Die Analyse dieser Säure gab folgendes Resultat:

1) 0,450 Grm. Säure gaben

Kohlensäure 1,320 = Kohlenstoff 0,3450

Wasser 0,226 = Wasserstoff 0,0252

in 100 Theilen:

Kohlenstoff 76,67

Wasserstoff 5,60

Sauerstoff 17,73

entsprechend:

Berechnet.

14 At. Kohlenstoff 76,73

12 - Wasserstoff 5,36

2½ - Sauerstoff 17,91

100,00.

2) Ein Theil der Säure wurde in reinem Kali gelöst. Die Lösung wurde so lange mit Essigsäure vermischt, bis die Säure anfang sich abzuscheiden. Sodann wurde filtrirt und die neutrale Flüssigkeit mit essigsau-rem Bleioxyd versetzt. Es bildete sich ein gelblichwei-ßer Niederschlag, welcher bei 100° ausgetrocknet wurde.

1) 0,416 Bleiverbindung gaben:

Kohlensäure 0,590 = Kohlenstoff 0,1632

Wasser 0,110 = Wasserstoff 0,0122

in 100 Theilen:

Kohlenstoff 39,13

Wasserstoff 2,93.

2) 0,155 Substanz gaben:

0,039 metallisches Blei und 0,040 Bleioxyd = 0,082

oder 52,90 Proc. Bleioxyd.

100 Theile Bleisalz enthalten demnach:

Kohlenstoff 39,13

Wasserstoff 2,93

Sauerstoff 5,04

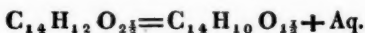
Bleioxyd 52,90

100,00

entsprechend:

14 At. Kohlenstoff	40,00
10 - Wasserstoff	2,33
$1\frac{1}{2}$ - Sauerstoff	4,93
1 - Bleioxyd	52,74
	<hr/> 100,00.

Die Säure in dem Bleisalze besteht also aus $C_{14}H_{10}O_{1\frac{1}{2}}$.
Die Formel für die freie Säure ist



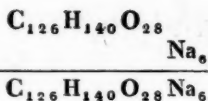
Die freie Säure ist demnach das Hydrat der unterbenzoyligen Säure. Diese enthält halb so viel Sauerstoff als die Benzoëssäure.

Die alkalischen Salze dieser Säure sind in Wasser mit gelbbrauner Farbe löslich. Die übrigen Salze sind fast alle unlöslich oder doch schwer löslich.

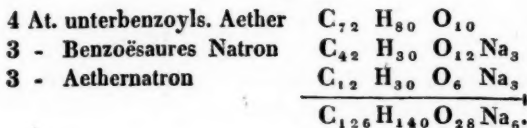
Die Auflösung der Säure in Kali, durch verdünnte Salpetersäure vollständig neutralisirt, erzeugt mit Baryt- und Kalksalzen einen gelblichweißen, mit Thonerdesalzen einen weißen, mit Eisenoxydsalzen einen gelbbraunen, mit Silbersalzen einen rostgelben, beim Erhitzen braunwerdenden, mit Sublimat und salpetersaurem Quecksilberoxydul einen weißen Niederschlag.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß bei der Einwirkung des Natriums auf Benzoëäther gebildet werden: 1) unterbenzoylsaurer Aether, 2) Aethernatron und 3) benzoësaures Natron. Wird nun angenommen: auf 4 At. Benzoëäther wirken 6 At. Natron ein, so müssen entstehen 4 At. unterbenzoylsaurer Aether und 6 At. Natron. Das gebildete Kali zersetzt nur 3 At. Benzoëäther auf die Weise, daß sich bilden 3 At. benzoësaures Natron und 3 At. Aethernatron oder:

7 At. Benzoëäther
6 - Natrium



bilden:



Die Zersetzung des Benzoëäthers durch Natrium kommt demnach sehr mit der des Essigäthers durch Kalium überein. In beiden Fällen wird der Säure die Hälfte des Sauerstoffs entzogen, und es bilden sich niedrigere Oxydationsstufen desselben Radicals. Der Unterschied besteht nur darin, daß bei dem Benzoëäther die reducirte Säure mit dem Aether verbunden bleibt, während die reducirte Essigsäure sich mit dem gebildeten Kali vereinigt. Ob jedoch die unterbenzoylige Säure durch oxydirende Stoffe wieder in Benzoësäure verwandelt werden könne, müssen wir dahin gestellt seyn lassen. Wir hatten zu wenig Material, um entscheidende Untersuchungen in dieser Beziehung vornehmen zu können. Nur mit Wahrscheinlichkeit können wir angeben, daß Salpetersäure im concentrirten Zustande unterbenzoylige Säure zu oxydiren scheint.

Es bleibt uns noch übrig die Gründe anzugeben, warum wir diese Säure unterbenzoylige Säure genannt haben. Wird das Benzamid als eine Amidverbindung betrachtet, so ist mit dem Amid verbunden $\text{C}_{14} \text{H}_{10} \text{O}_2$. Bezeichnet man nun das Radical $\text{C}_{14} \text{H}_{10}$ mit Benzoyl, so ist im Benzamid benzoylige Säure enthalten. Im Benzimid ($\text{N}_2 \text{H}_2$) hat man allen Grund anzunehmen, daß mit Imid vereinigt sind 2 At. einer Verbindung $= \text{C}_{14} \text{H}_{10} \text{O}$. Wird nun diese Verbindung Benzoyloxyd genannt, so ergeben sich folgende Oxydationsstufen des Benzoyls:

Benzoyloxyd	$(C_{14}H_{10})+O$
Unterbenzoylige Säure	$(C_{14}H_{10})+O_{1\frac{1}{2}}$
Benzoylige Säure	$(C_{14}H_{10})+O_2$
Benzoësäure	$(C_{14}H_{10})+O_3$

also dieselbe Reihe, welche auch bei dem Acetyl bekannt ist.

Die Existenz der unterbenzoyligen Säure widerspricht direct der Annahme des freien Radicals, bestehend aus $(C_{14}H_{10}O_2)$, welches bekanntlich Liebig und Wöhler Benzoyl genannt haben.

Ueber die Einwirkung des Natriums auf Ameisenäther.

Die Einwirkung des Natriums auf Ameisenäther ist complicirter als die auf Benzoëäther und Essigäther. Die Erscheinungen, welche dabei beobachtet werden, sind folgende: Wenn nicht eine Erwärmung von aussen stattfindet, so geht die Zersetzung nur langsam von Statten. Es scheidet sich ein nur schwach gelblich gefärbtes Salz aus; zugleich aber entwickelt sich Gas, und, was besonders zu erwähnen ist, die Gasblasen erscheinen gleichzeitig in der ganzen Flüssigkeit, sowohl an den Stellen, welche mit dem Natrium in Berührung sind, wie an denen, wo sich kein Natrium befindet. Die Erscheinung ist ganz die gleiche wie die, welche beobachtet wird, wenn Ameisensäure mit Schwefelsäure erwärmt wird. Geht die Einwirkung sehr rasch von Statten, so ist das Salz, welches sich abscheidet, stark gefärbt.

Untersuchung des Gases, welches sich entwickelt.

Das Gas ist vollkommen farblos, und brennt, angezündet, mit rein blauer Flamme. Wird es über Quecksilber mit Kali in Berührung gebracht, so findet nicht die geringste Volumsveränderung statt.

1) 50 C.C. Gas wurden über Quecksilber mit 35 C.C. Sauerstoffgas gemengt, und das Gemenge durch den elektrischen Funken im Eudiometer entzündet.

$50 + 35 = 85$ C. C. verschwundener Raum nach dem Verbrennen $= 25$ C. C. Die Menge der Kohlensäure betrug 50 C. C.

2) 65 C. C. Gas $+ 40$ C. C. Sauerstoff $= 105$ C. C.

Verschwundener Raum $= 33$ C. C.

Kohlensäure $= 65$ C. C.

3) 45 C. C. Gas $+ 40$ C. C. Sauerstoff $= 85$ C. C.

Verschwunden. Raum $= 22,5$ C. C.

Kohlensäure $= 45$ C. C.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß das Gas reines Kohlenoxydgas gewesen war.

Untersuchung des zersetzten Ameisenäthers.

Der mit Natrium zersetzte Ameisenäther wurde ohne vorherige Vermischung mit Wasser auf dem Wasserbade einer Destillation unterworfen. Es wurde eine ätherische Flüssigkeit erhalten, welche sich wie Ameisenäther verhielt. Die Analyse gab folgendes Resultat:

0,275 Substanz gaben:

Kohlensäure 0,500 = Kohlenstoff 0,1383

Wasser 0,230 = Wasserstoff 0,0256

in 100 Theilen

Ameisenäther berechnet.

Kohlenstoff	50,29	49,130
Wasserstoff	9,39	8,023
Sauerstoff	40,32	42,847
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,000

Der untersuchte Aether enthält demnach mehr Kohlenstoff und Wasserstoff, und weniger Sauerstoff, als der Ameisenäther. Es war demnach möglich, daß durch die Einwirkung des Natriums auf Ameisenäther ein neuer Aether gebildet wurde. Um hierüber Gewißheit zu erhalten, wurde eine neue Quantität Ameisenäther durch Natrium zersetzt, und die Zersetzung so lange fortgeführt, bis keine Gasentwicklung mehr beobachtet wurde. Der

Rück-

Rückstand wurde ebenfalls auf dem Wasserbade, ohne vorherige Behandlung mit Wasser, destillirt. Das nun erhaltene Destillat hatte keinen ätherischen Geruch, sondern den Geruch des Weingeists, mischte sich mit Wasser in allen Verhältnissen, und kam überhaupt ganz mit dem Weingeist überein; brannte namentlich mit der eigenthümlichen Flamme des Weingeists.

0,213 Substanz gaben:

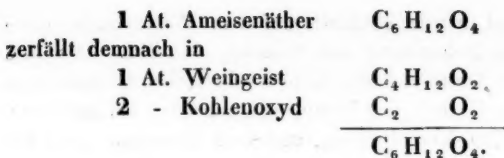
Kohlensäure 0,404 = Kohlenstoff 0,1117

Wasser 0,215 = Wasserstoff 0,0239

in 100 Theilen:

		Weingeist berechnet.
Kohlenstoff	52,44	52,68
Wasserstoff	11,22	12,89
Sauerstoff	36,34	34,43
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Hieraus geht also hervor, daß die zuerst untersuchte ätherische Flüssigkeit ein Gemenge von Ameisenäther und Weingeist, und auch der zuletzt untersuchte Weingeist war, wie aus der Wasserstoffbestimmung hervorgeht, noch nicht ganz frei von Ameisenäther. Nach der Zersetzung mit Natrium findet sich demnach schon fertig gebildeter Weingeist vor, was beim Essigäther und Benzoëäther nicht der Fall ist; denn der Weingeist, welcher bei der letzteren erhalten wurde, erschien erst nach der Behandlung mit Wasser. Unstreitig steht mit der Bildung des Weingeists die Bildung des Kohlenoxyds im Zusammenhange, und es ist anzunehmen, daß bei der Einwirkung des Natriums ein Theil Ameisenäther, gleichsam durch katalytischen Einfluß, für sich zerfällt in Kohlenoxyd Wasser und Aether; in dem Moment der Freiwerdung verbindet sich das Wasser mit dem Aether zu Weingeist, während das Kohlenoxydgas entweicht. Hiefür spricht auch die schon oben berührte Eigenthümlichkeit in der Gasentwicklung.



Nachdem auf die angegebene Art der Weingeist, welcher in der zersetzten Masse vorhanden war, vollständig durch Destillation entfernt worden, wurde der Rückstand in Wasser gelöst und ebenfalls destillirt. Dabei wurde ebenfalls Weingeist in großer Menge erhalten. Die Flüssigkeit, welche zurückblieb, war alkalisch und nur schwach braun gefärbt. Dieselbe wurde mit Schwefelsäure übersättigt. Es fielen einige wenige Flocken einer sauren Substanz zu Boden, während sich die Flüssigkeit entfärbte. Diese harzige Substanz kam mit der überein, welche auch bei der Einwirkung des Kaliums auf Essigäther erhalten wird, und ist jedenfalls ein unbedeutendes Nebenproduct, wie schon die geringe Menge zeigt, in der es gebildet wird. Die mit Schwefelsäure übersättigte Flüssigkeit wurde der Destillation unterworfen. Es wurde ein saures Destillat erhalten, welches mit der Ameisensäure in den meisten Verhältnissen übereinkam. Das saure Destillat wurde mit kohlensaurem Baryt gesättigt, und ein Barytsalz erhalten, welches, bei 100° getrocknet, folgende analytische Resultate gab:

1) 0,859 gaben 0,716 kohlen sauren Baryt = 0,5555 oder 64,66 Proc. Baryt.

2) 0,400 Grm. Barytsalz gaben 0,333 kohlen sauren Baryt = 0,2583 oder 64,50 Proc. Baryt.

3) 0,678 Grm. gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

Kohlensäure	0,168 = Kohlenstoff	0,0520
Wasser	0,084 = Wasserstoff	0,0094

in 100 Theilen:

Kohlenstoff	7,67
Wasserstoff	1,39

64,66 Proc. Baryt halten 5,17 Kohlenstoff als Kohlen-
säure zurück. Demnach bestehen 100 Theile des Sal-
zes aus :

Kohlenstoff	12,84
Wasserstoff	1,39
Sauerstoff	21,11
Baryt	64,66
	<hr/> 100,00.

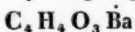
Berechnet man die procentische Zusammensetzung
auf Atome, so erhält man folgende :

8 At. Kohlenstoff	13,80
8 - Wasserstoff	1,12
9 - Sauerstoff	20,32
3 - Baryt	64,76
	<hr/> 100,00.

Um uns zu überzeugen, ob die Masse, welche durch
Einwirkung des Natriums auf Ameisenäther erhalten wird,
die Fähigkeit besitzt, Sauerstoff zu absorbiren, so haben
wir eine neue Menge Ameisenäther durch Natrium zer-
setzt, und die zersetzte Masse mit Wasser angefeuchtet,
über Quecksilber mit Sauerstoff in Berührung. Nach
mehren Stunden wurde jedoch fast keine Absorption
wahrgenommen. Das Verschwinden der wenigen Kubik-
centimeter Gas im Anfange rührte ohne Zweifel daher,
dafs beim Uebergiessen der Salzmasse mit Wasser eine
Wärme-Entwicklung stattfand, in deren Folge das Sauer-
stoffgas anfangs etwas ausgedehnt wurde.

Eine Formel, welche der obigen Zusammensetzung
entspricht, ist im höchsten Grade unwahrscheinlich, und
wir sind überzeugt, dafs das Barytsalz ein gemengtes Salz
gewesen, und Ameisensäure enthielt, welche durch Ein-

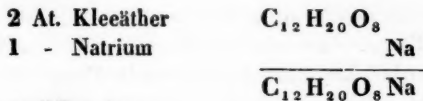
wirkung des Natrons aus unzersetztem Ameisenäther ab-
geschieden wurde. Werden von der Formel $C_8H_8O_9Ba_3$
2 At. ameisensaure Baryt abgezogen, so bleiben



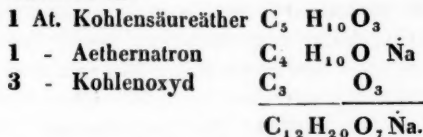
übrig. $C_4H_4O_3$ wäre eine neue Säure, welche entwe-
der aus 2 At. Formyl $+O_3$, oder aus einem mit dem
Formyl polymeren Radicale $C_4H_4+O_3$ bestände. Es
würden sodann 2 At. Ameisensäure durch 3 At. Natrium 3
At. Sauerstoff entzogen, und dadurch 3 At. Natron und
1 At. einer Säure $C_4H_4O_3$ gebildet. Ein Theil Natron
zersetzt einen anderen Theil Ameisenäther und bildet
ameisensaures Natron, zugleich aber muß angenommen
werden, daß der freigewordene Aether mit dem entstan-
denen wasserfreien Salze verbunden bleibt, und in die-
ser Verbindung die Rolle entweder von basischem Was-
ser, oder, was wahrscheinlicher, vom Krystallwasser über-
nimmt. Eben so gut nämlich der Aether in seiner Ver-
bindung mit Natron und Kali die Rolle des Wassers
übernimmt, kann er dieselbe auch in Verbindung mit
Salzen übernehmen. Diefs sind jedoch nur Vermuthun-
gen, die allerdings viele Wahrscheinlichkeit für sich ha-
ben. Um aber Gewißheit zu erhalten, ist es nöthig, ge-
nau nachzuweisen, welche Zusammensetzung die neue
Säure, welche sich jedenfalls bildet, hat. Aus den mit-
getheilten Analysen geht allein nur mit Bestimmtheit her-
vor, daß bei der Einwirkung des Natriums auf Ameisen-
äther die Ameisensäure in der Art zersetzt wird, daß
ihm Sauerstoff entzogen wird, die Verhältnisse aber des
Kohlen- und Wasserstoffs dieselben bleiben, wie im
Formyl. Was die Zusammensetzung der neueren Säure
anbetrifft, so hoffen wir hierüber bald genauere Resul-
tate mittheilen zu können.

Ueber die Einwirkung des Natriums auf Kleeäther und Kohlensäureäther.

Dafs durch Einwirkung des Kaliums oder Natriums auf Kleeäther Kohlensäureäther, unter Entwicklung von Kohlenoxydgas, gebildet wird, setzen wir als bekannt voraus. Die Frage aber, wie entsteht der Kohlensäureäther? ist bis jetzt noch nicht gelöst worden. Wie beim Ameisenäther könnte angenommen werden, dafs bei der Einwirkung des Natriums auf Kleeäther zwei unter sich unabhängige Processe von Statten gehen, und dafs 1 Th. Kleeäther für sich in Kohlensäureäther und Kohlenoxyd zerfiele, während es auf einen anderen Theil Kleeäther zersetzend einwirkte, und dadurch neue eigenthümliche Producte bildete. Auch wäre denkbar, dafs 2 At. Kleeäther durch das Natrium 1 At. Sauerstoff entzogen, und dadurch Kohlensäureäther, Kohlenoxyd und Aetherkali gebildet werden.



können zerfallen in:



Bei dieser Annahme aber bleibt die Bildung der übrigen Producte, die jedenfalls noch nebenbei entstehen, unerklärt. Um daher eine genauere Einsicht in den Vorgang zu erhalten, suchten wir wo möglich alle Producte kennen zu lernen, welche bei der Zersetzung des Kleeäthers gebildet werden.

Was die Erscheinungen anbetrifft, welche bei der Einwirkung des Natriums auf Kleeäther beobachtet werden, so glauben wir dieselben übergehen zu können, da

sie schon einigemal genau beschrieben worden sind. Nur die Bemerkung wollen wir noch hinzufügen, daß im Moment, als die Einwirkung beginnt, auch eine dunkle Färbung beobachtet wird. — Geht die Einwirkung rasch von Statten, so steigt die Temperatur ziemlich hoch, und mit dem sich entwickelten Kohlenoxydgas verflüchtigen sich auch Dämpfe von Kohlensäureäther und Kleeäther. Diefs zeigt, daß der Kohlensäureäther gleich bei der ersten Einwirkung des Natriums gebildet wird, und nicht erst, wie man vermuthen könnte, entsteht, wenn die zersetzte Masse mit Wasser in Berührung gebracht wird. Ist die Einwirkung beendigt, so läßt sich durch Destillation sämmtlicher Kohlensäureäther abdestilliren. Er wird in ziemlicher Menge erhalten, und ist jedenfalls ein Hauptproduct der Zersetzung des Kleeäthers.

Wir haben den zersetzten Kleeäther so lange destillirt, bis sich sämmtlicher Kohlensäureäther verflüchtigt hatte. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst. Die stark alkalische Lösung besaß eine dunkel-, fast schwarzbraune Farbe. Bei der Destillation auf dem Wasserbade wurde eine nicht unbedeutende Menge Weingeist gewonnen. Die schwarzbraun gefärbte wässrige Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt; dadurch entstand ein schwarzer Niederschlag; eine Entfärbung der Flüssigkeit aber fand nicht statt. Die von dem schwarzen Niederschlag getrennte saure Flüssigkeit wurde der Destillation unterworfen. Es ging ein saures Destillat über, welches Silberoxyd sogleich reducirte. Dasselbe wurde mit kohlensaurem Baryt gesättigt, und durch Abdampfen eine nicht unbedeutende Menge eines Salzes erhalten, welches 67,5 Proc. Baryt enthält. Es war Ameisensaures Baryt. Nachdem die Ameisensäure abdestillirt war, schied sich aus dem Rückstande eine neue Quantität des schwarzen Pulvers aus, dessen Menge noch zunahm, als derselbe längere Zeit dem Zutritt der Luft ausgesetzt wurde.

Das abgeschiedene schwarze Pulver wurde längere Zeit mit Wasser behandelt. Dasselbe nahm eine schwach braune Farbe an, und enthielt in geringer Menge denselben Stoff aufgelöst, welcher auch nach der Fällung mit Schwefelsäure aufgelöst geblieben war. Nachdem Wasser nichts mehr aufnahm, wurde der getrocknete Rückstand mit Aether behandelt. Auch dieser zog nur eine sehr geringe Menge eines braunen Stoffes aus; bei weitem das Meiste war weder in Aether, noch in Wasser löslich. Der in Aether unlösliche Theil löste sich bis auf Spuren vollständig in Weingeist mit schwarzer Farbe auf. Die Spuren, welche der Weingeist ungelöst zurückließ, lösten sich in Ammoniak mit brauner Farbe. Neben Kohlensäureäther, Weingeist und Ameisensäure war also dieser braune Stoff ein Hauptproduct der Zersetzung.

Um die Natur dieser Substanz genauer kennen zu lernen, wurde eine andere Menge des mit Natrium zersetzten Kleeäthers nach Entfernung des Kohlensäureäthers in Wasser gelöst, und die wässrige Lösung mit einem Ueberschuss von essigsaurem Bleioxyd gefällt. Es entstand ein starker brauner Niederschlag. Die von demselben getrennte Flüssigkeit war nun ganz schwach gelb gefärbt; sie enthielt essigsaures und ameisensaures Natron und Bleioxyd, deren braune Färbung von Spuren des braunen, fast ganz unlöslichen Niederschlags herrührte. Das unlösliche Bleisalz wurde mit Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Nachdem die Flüssigkeit vom Schwefelblei abfiltrirt worden war, wurde das letztere mit Weingeist und Aether abwechselnd behandelt; es wurde jedoch nur ein wenig Schwefel gelöst. Die von dem Schwefelblei getrennte wässrige Lösung war schwach gelb gefärbt. Wurde dieselbe längere Zeit der Luft ausgesetzt, so färbte sie sich nach und nach braun, während ein schwarzes Pulver zu Boden fiel. Besonders schnell ging diese Farbenänderung und Ausschei-

dung des schwarzen Pulvers von Statten, wenn die wässrige Lösung in flachen Gefäßen bei Zutritt der Luft auf dem Wasserbade abgedampft wurde. Die Erscheinungen, unter welchen die Abscheidung erfolgt, sind genau dieselben, welche beobachtet werden, wenn eine wässrige Lösung eines Pflanzenextrakts bei Zutritt der Luft abgedampft wird. Bei der Behandlung der eingedampften Masse mit Wasser löst sich ein großer Theil davon mit brauner Farbe leicht auf; zurück bleibt ein schwarzes Pulver, gemengt mit weißen Krystallen. Mehr Wasser nehmen die Krystalle ebenfalls auf. Dieselben wurden durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt. Sie besaßen einen sehr starken sauren Geschmack, und lieferten beim Erhitzen mit Schwefelsäure ein Gas, welches aus gleichen Maßtheilen Kohlensäure und Kohlenoxyd bestand; die Krystalle waren demnach Kleesäure.

Die erhaltene dunkel gefärbte wässrige Lösung konnte durch öfteres Auflösen und Wiederabdampfen ganz in den unlöslichen schwarzen Stoff übergeführt werden. Aether zog aus dem letzteren, welcher in Wasser ganz unlöslich ist, einen braunen Stoff aus, während ein schwarzer zurückblieb. Beide Körper kommen mit denjenigen überein, welche durch Schwefelsäure aus dem mit Natrium zersetzten Kleeäther abgeschieden wurden. Wird der in Aether lösliche Stoff mit Wasser erhitzt, so geht er ebenfalls in den in Aether unlöslichen über.

Nigrinsäure.

Nigrinsäure nennen wir diese schwarze in Wasser und Aether unlösliche Substanz. In Weingeist löst sich diese Säure leicht auf, selbst in ganz schwachem. Die weingeistige Lösung ist dunkelschwarz gefärbt und röthet schwach Lackmus. Wird die schwarze weingeistige Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt, und dann bei abgehaltener Luft eine Zeit lang stehen gelassen, so scheidet sich Schwefel aus; die Lösung entfärbt sich zum Theil,

und die Säure geht in diejenige über, welche sich in Wasser löst. Hieraus ergiebt sich, daß bei Behandlung des nigrinsäuren Bleioxyds durch Schwefelwasserstoff die Nigrinsäure reducirt wird. Das Product dieser Reduction geht an der Luft, durch Sauerstoffaufnahme, zuerst in die in Wasser unlösliche, aber in Aether lösliche, und dann erst in die in Wasser und Aether unlösliche ursprüngliche Säure über.

Die Kali-, Natron- und Ammoniaksalze dieser Säure sind in verdünnten Lösungen braun, und in concentrirten dunkelschwarz; beim Verdunsten derselben bleiben schwarze, spröde, nicht krystallisirbare Massen zurück. Die übrigen Salze sind fast alle in Wasser unlöslich, und besitzen eine braune oder schwarze Farbe. Die Auflösung des Ammoniaksalzes, welches durch Uebersättigen der Säure mit Ammoniak und Abdampfen erhalten worden war, gab mit neutralem essigsäuren Bleioxyd einen dunkelbraunen, nach dem Trocknen glänzend werdenden Niederschlag. Dieser wurde bei 100° getrocknet, und gab bei der Analyse folgende Resultate:

1) 0,378 Grm. Salz gaben

Kohlensäure 0,432 = Kohlenstoff 0,1194

Wasser 0,102 = Wasserstoff 0,0114

in 100 Theilen:

Kohlenstoff 31,59

Wasserstoff 3,03.

2) 0,103 Grm. Salz gaben 0,044 oder 42,72 Proc. Bleioxyd.

100 Theile Salz enthalten demnach:

Kohlenstoff 31,59

Wasserstoff 3,03

Sauerstoff 22,66

Bleioxyd 42,72

100,00.

Dies entspricht folgenden Atomverhältnissen:

	Berechnet.
14 At. Kohlenstoff	32,93
14 - Wasserstoff	2,69
7 - Sauerstoff	21,53
1 $\frac{1}{2}$ Bleioxyd	42,85
<hr/>	
= 1 At. nigrinsaurem Bleioxyd	100,00.

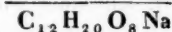
Die Formel für die Säure im freien Zustande ist daher wahrscheinlich $C_{14}H_{14}O_7 + Aq.$; sie enthält ein polymeres Radical der Ameisensäure.

Aus diesen Untersuchungen geht demnach hervor, daß bei der Behandlung des mit Natrium zersetzten Kleeäthers, nach Entfernung des Kohlensäureäthers, mit Wasser, Weingeist, kleesaures, ameisensaures und nigrinsaures Natron gebildet werden. Die äußerst geringe Menge des andern braunen Stoffs kann nicht in Anschlag gebracht werden. Aus der ganzen Untersuchung ergibt sich jedoch, daß die Zersetzung, welche der Kleeäther erleidet, allein nur die Kleesäure trifft; der Aether verbindet sich theils mit Kohlensäure, theils mit Kali zu Aetherkali. So wie nun das letztere erst bei Berührung mit Wasser, durch Aufnahme desselben, Weingeist bildet, eben so können Ameisensäure und Nigrinsäure nicht schon nach der Zersetzung des Kleeäthers durch Natrium zugegen seyn, sondern sie müssen sich erst bilden, wenn die zersetzte Masse mit Wasser in Berührung gebracht wird.

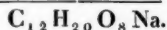
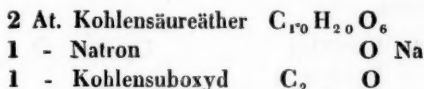
Zur richtigen Entscheidung der vorliegenden Frage war noch nöthig zu wissen, welche Producte durch Einwirkung des Natriums auf Kohlensäureäther gebildet werden. Die Einwirkung ist bei der gewöhnlichen Temperatur sehr unbedeutend; beim Erwärmen aber entwickelt sich reines Kohlenoxydgas, und es bleibt eine weisse Salzmasse zurück, welche aus Aetherkali und kohlensau-

rem Kali besteht. Das Natrium entzieht also der Kohlensäure die Hälfte Sauerstoff; es entsteht Kali, welches mit dem Aether verbunden bleibt, während Kohlenoxyd entweicht.

Wir erklären nun nach den vorliegenden Thatsachen die Zersetzung des Kleeäthers durch Natrium auf folgende Weise: *Einem* Atom Kleesäure von 1 At. Kleeäther wird durch $\frac{1}{2}$ At. Natrium $\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff entzogen; oder, was dasselbe ist: Auf 2 At. Kleeäther wirkt 1 At. Natrium ein und entzieht den 2 At. Kleesäure 1 At. Sauerstoff. Dadurch entstehen 2 At. Kohlensäureäther, 1 At. Natron und eine Verbindung, bestehend aus 2 At. Kohlenstoff und 1 At. Sauerstoff. Diese Verbindung wollen wir Kohlensuboxyd nennen.



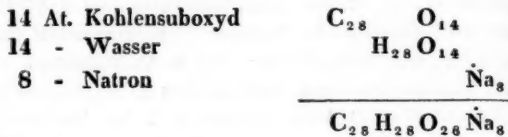
geben:



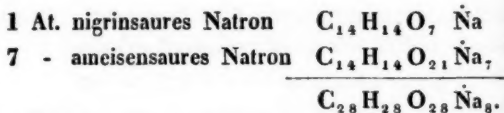
Der gebildete Kohlensäureäther wird aber durch einen anderen Theil Natrium theilweis weiter zersetzt, und zerfällt auf die angegebene Art in Kohlenoxyd und Aethernatron. Das Natron, welches entsteht, bleibt zum Theil mit dem Kohlensuboxyd verbunden, zum Theil zersetzt es einen andern Theil Kleeäther, und bildet kleesaures Natron und Aethernatron.

Kommt nun die zersetzte Masse mit Wasser in Berührung, so zerfällt das Aethernatron in Weingeist und Natronhydrat. Die Verbindung des Kohlensuboxyds mit Natron verbindet sich ebenfalls mit den Bestandtheilen des Wassers, und bildet ameisensaures und nigrinsaures Natron. Wahrscheinlich ist, dafs sich bei der ersten

Einwirkung des Natriums eine mit dem Kohlensuboxyd (C_2O) polymere Verbindung entsteht. Wird angenommen, 14 At. Kohlensuboxyd wären verbunden mit 8 At. Natron, oder es wirkten bei der Auflösung in Wasser 8 At. Natron auf dasselbe ein, so findet folgende Zersetzung statt:



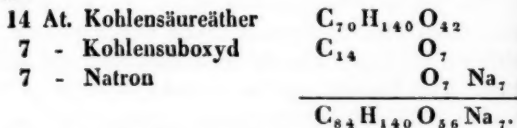
bilden:



Auf 14 At. Kleeäther wirken 7 At. Natrium ein, und bilden 14 At. Kohlensäureäther, 7 At. Kohlensuboxyd und 7 At. Natron.



bilden:



Mit 7 At. Kohlensuboxyd bleiben 4 At. Natron verbunden, und 3 At. Natron zersetzen $1\frac{1}{2}$ At. Kleeäther, wodurch $1\frac{1}{2}$ At. kleesaures Natron und $1\frac{1}{2}$ At. Aethernatron gebildet werden (vielleicht entstehen auch 3 At. kleesaures Natron, mit dem der Aether verbunden bleibt). Die erste Einwirkung des Natriums besteht daher ebenfalls in einer Reduction der Kleesäure. Wie nun mit diesen Untersuchungen die Ideen der Wasserstoffsäuren

und der Typen zu vereinigen sind, mögen die Anhänger derselben erklären.

In einer folgenden Abhandlung gedenken wir die Producte zu beschreiben, welche durch Einwirkung des Kaliums auf die Verbindungen des Aethyloxyds mit den Fettsäuren gebildet werden.

VIII. *Beiträge zur Kenntniss des Feldspaths;
von Dr. Hermann Abich.*

Die Untersuchungen, deren Mittheilung ich beabsichtige, sind dem chemischen Theile einer umfassenderen Arbeit über die geologischen Verhältnisse der Umgegend von *Neapel* entlehnt, mit deren Vollendung ich gegenwärtig beschäftigt bin.

Ihrem ursprünglichen Zusammenhange entnommen, dürften diese Untersuchungen, als Beiträge zur Kenntniss eines für die Bildungsgeschichte der Erdoberfläche so überaus wichtigen Mineralgeschlechts, in diesen Annalen um so eher eine Stelle finden, als sie vielleicht geeignet sind, sich den Untersuchungen ergänzend anzuschließen, wodurch Hr. Prof. G. Rose das Interesse für den Gegenstand in diesen Blättern bereits zu wiederholten Malen auf das Lebhafteste in Anspruch genommen hat.

Nach der Beschreibung der Methode, welcher ich bei diesen und ähnlichen Untersuchungen gefolgt bin, werde ich zu einer speciellen Darlegung der Analysen und ihrer Resultate übergehen, welche den Hauptgegenstand dieser Abhandlung bilden.

Wenn ich nun der Schilderung der erwähnten Methode eine gröfsere Aufmerksamkeit widme, als es, für den ersten Blick, mit der Tendenz dieser Annalen vereinbar erscheinen möchte, so geschieht dies einmal, um

dem Anrechte des Lesers, den Werth der gegebenen Resultate an einer genauen Angabe der Methode selbst prüfen zu können, auf das Vollständigste Gentüge zu leisten, theils und hauptsächlich aber, um darzuthun, in wie weit es mir gelungen ist, einem schon vor längerer Zeit von mir in Anwendung gebrachten Verfahren, die Zerlegung schwer aufschließbarer Fossilien zweckmäßig vorzubereiten, eine weitere Ausbildung zu geben, und dasselbe mit Vermeidung der noch daran haftenden Mängel auch für kieselgesäuerte, den Säuren widerstehende Fossilien geschickt zu machen.

Der Erfolg einer an sich brauchbaren Methode kann leicht an der Unbekanntschaft mit anscheinend geringfügigen Handgriffen und Vorsichtsmafsregeln scheitern, welche nur durch eine längere Erfahrung gewonnen werden können. — Diese Ueberzeugung und der damit verbundene Wunsch, für Diejenigen, welche den von mir eingeschlagenen Weg prüfen wollen, die Gefahr des Misslingens zu verringern, wird mich, wie ich glaube, gegen den Vorwurf ungebührlicher Weitläufigkeit schützen.

Die Anwendung des kohlensauren Baryts als Aufschliessungsmittel für kiesel-saure Verbindungen ist keinesweges neu. Jedoch spielte dieselbe in den Händen der Analytiker immer mehr die Rolle eines untergeordneten Hilfsmittels, zu einer directen, aber gesonderten Bestimmung der *Alkalien* zu gelangen, und erhob sich nie zu einer ausschließlichen, die Genauigkeit der Analyse unfehlbar sichernden Anwendung.

Die von mir erkannte Eigenthümlichkeit dieses Salzes, in der Weifsglühhitze seiner Kohlensäure gänzlich beraubt und zugleich mit den stärksten kaustischen Eigenschaften begabt zu werden, schien der Beachtung entgangen zu seyn, so sehr auch die interessanten Versuche von Doebereiner und Berthier ¹⁾ dazu geeig-

1) Diese Annalen, Bd. XV S. 243 und Bd. XIV S. 100.

net waren, die Aufmerksamkeit auf das Verhalten des kohlen-sauren Baryts im Feuer zu lenken.

Nur auf Grund der von mir ¹⁾ gewonnenen Erfahrung konnte ich mit Erfolg versuchen, den kohlen-sauren Baryt als Zerlegungsmittel für die Aluminate zu benutzen, deren Untersuchung ich ohne denselben nicht gewagt haben würde.

Bei einer späteren Untersuchung des Cyanits, Andalusits und Stauroliths, deren Mittheilung wegen Mangels an Vollständigkeit der beabsichtigten Analysen bis jetzt unterblieben ist, bewährte sich der kohlen-saure Baryt auf gleiche Weise.

Die genannten Körper wurden im Stahlmörser zertrümmert, und das in der Achatschale zum mäßig feinen Pulver geriebene, durch Salzsäure gereinigte Pulver mit der 4fachen Menge kohlen-sauren Baryts einer viertelstündigen Weißglühhitze ausgesetzt, worauf sich das Ganze ohne Brausen in Salzsäure vollständig löste. Versuchsweise mit Corund- und Zirkon-Pulver in gleicher Beziehung angestellte Versuche fielen, wie zu erwarten, günstig aus, und nunmehr war die Anwendungsfähigkeit des kohlen-sauren Baryts, als das vollkommenste Schmelzmittel für alle, auch die *härtesten in der Natur vorkommenden Mineral-Körper* außer allen Zweifel gesetzt.

Nach diesen Erfahrungen ging nun mein vorzügliches Bemühen dahin, für das ein- für allemal gültig anerkannte Mittel das möglichst einfache und zweckmäßige Verfahren, sowohl beim Schmelzprocesse selbst, wie auch für den weiteren Gang der Untersuchung, besonders solcher Kieselverbindungen zu ermitteln, bei welchen es auf möglichst scharfe Trennung, vorzüglich der Talk- und Kalkerde, so wie des Mangans von den Alkalien ankommt.

1) Diese Annalen, Bd. XXIII S. 308.

Das Verfahren, wie ich dasselbe in diesen Annalen, Bd. XXIII S. 308, angegeben habe, mochte für die Natur der dort untersuchten Fossilien genügen; — bei den Doppelverbindungen der Silicate bedarf die Analyse indeß wesentlicher Abänderungen, deren Angabe den Bemerkungen folgen wird, welche den Schmelzproceß betreffen.

Der Schmelzproceß.

Die Eigenthümlichkeit des sogenannten Sefström'schen Ofens, in der kürzesten Zeit und mit dem geringsten Aufwande von Brennmaterial die intensivste Weißglühhitze zu bewirken, verbunden mit seiner compendiösen Beschaffenheit, und der Leichtigkeit, mit Hülfe desselben die verschiedenartigsten Operationen ausführen, und, was von der größesten Bedeutung ist, ihren Verlauf von Anfang bis zu Ende beobachten zu können, sind so eigenthümliche Vorzüge, daß sie diesem Ofen eine *nothwendige* Stelle in jedem gut eingerichteten Laboratorio anweisen müssen, so wie er denn auch für den in Rede stehenden Zweck unentbehrlich ist.▲

Wenn nun von diesen angedeuteten Eigenthümlichkeiten, namentlich für die Aufschließung solcher Körper, welche, wie die Mehrzahl der *Alkalien* enthaltenen Trisilicate, einer minder anhaltenden und starken Hitze bedürfen, den möglichsten Vortheil zu ziehen und zugleich jede Gefahr eines Mißlingens zu vermeiden, welche das am erwähnten Orte ¹⁾ angegebene Verfahren nicht gänzlich ausschließt, bedient man sich am besten zweier hessischen Tiegel, deren Höhe zu der des Ofen-Innern sich wie 1 : 3 verhält, und zwar von einer möglichst starken Sorte, von denen der eine, für öfter zu wiederholenden Gebrauch als permanente Basis dient. In den andern, zur Aufnahme des Platintiegels bestimmten bringt man eine passende Unterlage, die am besten

aus

1) Diese Annal. Bd. XXIII S. 310.

aus Chamotte, und zwar von einer solchen Höhe geschnitten wird, daß sie dem darauf zu bringenden Platintiegel einen Stützpunkt gerade in der Mitte des großen Tiegels anweist. Da bei dem Schmelzen des Baryts nur unter Umständen ein sehr geringes Steigen der Masse stattfindet, so genügt ein Platintiegel von mäßiger Größe. — Ist die Mischung in letzteren eingetragen und der gut schließende Deckel fest aufgedrückt, so daß der volle Tiegel, ohne Gefahr des Herabfallens, am gut befestigten Griffe des Deckels auf und nieder gehoben werden kann, so wird er, von der vorerwähnten Chamotte-Unterlage durch ein Stück Platinblech getrennt, eingesetzt. Den hessischen Umfassungstiegel verschließt man nun mit einem starken, etwas übergreifenden Deckel, lutirt denselben mit der durch Wasser zu einem zähen Brei angerührten Mischung von 3 Th. fein gepulverter Chamotte und 1 Th. Aetzkalk, und bringt den Apparat in möglichst wagerechter Stellung auf die Unterlage in den Ofen. Die Feuerung beginnt nun langsam, und zwar mit gut ausgestäubten Holzkohlen, so lange bis der allmähig bis oben anzufüllende Ofen, bei Unterhaltung eines schwachen Zuges, und mit ihm der hessische Tiegel sich in voller Gluth befinden. — *Nun* erst wendet man zur raschen Erzeugung einer starken Weißglühhitze die volle Stärke des Blasebalges an, und füllt den Ofen, sobald der Deckel des Tiegels wieder sichtbar wird, mit gleichförmig zertrümmerten, die Größe eines Kubikzolls nicht übersteigenden Coaks, welche vorher sorgfältig von Trümmer, Klein und Staub gereinigt worden. — Die Natur des zu untersuchenden Fossils bestimmt die Dauer der Schmelzhitze. Bei Mineralien, welche hinsichtlich der Schmelzbarkeit etwa mit dem Feldspath auf gleicher Stufe stehen, genügen 8 bis 10 Minuten. Andere, und namentlich solche, welche wenig oder gar keine Alkalien enthalten, von denen durch zu langes Verweilen in der Weißglühhitze durch Verflüchtigung etwas verloren

gehen könnte, dürfen 15 Minuten im Feuer bleiben. Sobald nun die Coaks bis unter den Deckel des Tiegels verzehrt sind, reinigt man den ersteren mittelst eines kleinen Blasebalges von der darauf liegenden Asche, und hebt mit einer passenden Zange vorsichtig den Deckel ab, dessen leicht schmelzbarer Kitt sehr gut los läßt; hierauf wird der Platintiegel, in der Regel noch weißglühend, entfernt, und zur Erkaltung hingestellt. Hat nun die Masse beim Oeffnen noch ein körniges und kein zusammengeschmolzenes oder schaumig verschlacktes Ansehen, oder ist man aus Mangel an Uebung seiner Sache noch nicht ganz gewiß, so läßt sich der Tiegel leicht wieder einsetzen, und noch einige Minuten im augenblicklich wieder zu erzeugenden Weißgluthfeuer erhalten, wobei der Deckel des Umfassungstiegels wieder aufschmilzt. Ist der Ofen einmal auf diese Weise im Gange, so ist ein weites Feld für seine Anwendung geboten. In der kürzesten Zeit lassen sich, wenn die Mischungen in verschiedenen Tiegeln präparirt sind, mehrere Analysen aufschließen. Man kann in den Zwischenzeiten Erfahrungen über das Verhalten der Körper im Feuer für sich, so wie über den Verlust anstellen, den sie beim Schmelzen erleiden, indem die Reinlichkeit und Leichtigkeit der Behandlung das genaueste Wägen der einzubringenden Gefäße zuläßt; kurz es lassen sich eine Menge von Resultaten von Wichtigkeit erhalten, und Untersuchungen anstellen, welche oft aus Mangel an den nöthigen Vorrichtungen, und der Schwierigkeit halber, sie hinter einander zu beschaffen, unterbleiben müssen, und das Alles mit einem verhältnißmäßig sehr geringen Aufwand an Brennmaterial und Zeit. Sorgt man nun dafür, daß nach Beendigung der Arbeit der Ofen noch glühend ausgeräumt wird, so kann der ganze Apparat in langen Zwischenräumen mehrere Male gebraucht werden. Mit einer gefärbten Brille, starken Handschuhen und einer Glastafel, zum Schutz des Gesichts gegen die strah-

lende Wärme versehen, lassen sich alle Manipulationen bei Versuchen vornehmen, wo es darauf ankommt, den Gang der Erscheinungen, deren Beobachtungen bei Schmelzversuchen überhaupt oft wünschenswerth ist, zu verfolgen.

Rathsam ist es, den Ofen möglichst frei und nur in mäfsiger Höhe zu placiren, damit man nach Bedürfnifs sich dem Feuerraum von allen Seiten ungehindert nähern könne, was besonders dann nöthig ist, wenn die anzustellenden Versuche eine Gluth erfordern, bei welcher der hessische Tiegel schneller als man glaubt weich wird, und dann rasch zusammensinkt, wenn man nicht aufpassen und von allen Seiten mit geeigneten Werkzeugen zu Hülfe kommen kann. Das zu zerlegende Mineral braucht niemals geschlämmt zu werden, auch nicht bei den härtesten in der Natur vorkommenden Verbindungen; ein mäfsig fein geriebenes Pulver genügt unter jeder Bedingung, sobald es mit der 4fachen Menge kohlen-sauren Baryts vermenget ist. Leicht zersetz-bare Körper lösen sich schon bei drei Theilen.

Es ist rathsam den anzuwendenden Baryt genau abzuwägen, bei dessen Bereitung aus reinem, mehrmals umzukrystallisirenden Chlorbaryum ein möglichst sorgfältiges Aussüfsen zu empfehlen ist, indem bei noch vorhandenem kohlen-saurem Ammoniak ein noch entsprechender Antheil Chlorbaryum schon beim mäfsigen Glühen wieder gebildet wird.

Nach diesen Vorbemerkungen wende ich mich nunmehr zu dem weiteren Gange der Analyse selbst, welche man füglich in drei bestimmte Haupttheile sondern kann.

Die Analyse.

Erster Theil. Die geschmolzene Masse, deren Aussehen, wie oben schon gesagt, sehr verschieden seyn kann, und welche dem ungeübten Blick oft für unvoll-

kommen aufgeschlossen erscheinen kann, — was sie aber niemals ist, wenn in der angegebenen Weise verfahren worden, wird gleich nach dem vollständigen Erkalten durch leichtes Drücken aus dem Tiegel entfernt, und in einer mäfsig grofsen Porcellanschale, mit concentrirter Salzsäure reichlich übergossen, einer gelinden Wärme, am besten im Wasserbade, ausgesetzt.

Die Einwirkung der Säure ist heftig und die vollständige Lösung erfolgt augenblicklich, wobei es gut ist, die Schaaale mittelst eines hinlänglich grofsen Uhrglases zu bedecken. Sobald sich, in der Regel im Verlauf einer Viertelstunde, die Masse in einen dicken Brei verwandelt hat, in welchem der Glasstab nichts Festem mehr begegnet, wird sie mit einer, zur Auflösung nur etwas mehr als hinreichenden, Quantität Wasser versetzt, und nach wiederholtem Umrühren alsbald der Verdunstung im Wasserbade zur staubigen Trockne überlassen. Eine stärkere Erwärmung anzuwenden, ist unter keiner Bedingung rathsam. Die Abscheidung der Kieselerde, mit Beobachtung der bekannten Vorsichtsmafsregeln, beschliesst den ersten Theil der in drei natürliche Abschnitte zerfallenden Analyse.

Zweiter Theil. Die von der sorgfältig ausgesüfsten Kieselerde geschiedene Lösung, deren Volum wenigstens zur Hälfte des Inhalts der gröfsten Bechergläser durch Wasser vermehrt werden mufs, wird nunmehr durch concentrirtes Ammoniak, welches keine Spur von kohlensaurem Ammoniak enthalten darf, gefällt, und nach vorhergegangener, durch Erwärmung unterstützter Senkung des gebildeten Niederschlags möglichst rasch, auf hinlänglich grossem Filtrum filtrirt, auf demselben mittelst der Spritzflasche in die Enge getrieben und sorgfältig ausgewaschen, welcher Procefs als beendigt zu betrachten ist, wenn geringe Mengen des Wassers, welche zur späteren Anwendung zurückgestellt worden,

durch verdünnte Schwefelsäure keine Trübung mehr erleiden.

Der getrocknete, scharf geglühte und gewogene Niederschlag wird hierauf fein gepulvert, mit Zurücklassung der Filtrirascbe in concentrirter Salzsäure gelöst, und die Trennung der verschiedenen Basen auf die bekannte Weise vorgenommen. Die vom bernsteinsauran Eisen getrennte Flüssigkeit wird jedoch zurückgestellt.

Der Vortheil, welchen das Glühen und gemeinschaftliche Wägen der durch Ammoniak gefällten Basen als Controle für die Genauigkeit der Analyse gewährt, wiegt kleine, mit diesem Verfahren verbundene Uebelstände vollkommen auf.

Enthält nämlich die zu untersuchende Verbindung auch Talkerde neben der Thonerde, so wird aus (Bd. XXIII S. 352 l. c.) angegebenen Gründen, ein geringer Antheil einer Verbindung beider Erden, mit Kieselerde gemengt, sowohl bei der Auflösung des durch Ammoniak bewirkten Niederschlages wie auch bei Wiederauflösung des durch Kali ungelöst gebliebenen Rückstandes zurückbleiben, wenn derselbe nicht sehr anhaltend in der ätzenden Lauge digerirt worden war. Nur durch anhaltendes starkes Kochen in Salzsäure kann diese Verbindung gelöst werden.

Enthält das zu untersuchende Mineral Titansäure, und ist dieselbe durch vorsichtiges Abdampfen der sauren Lösung in No. I berücksichtigt worden, so wird der gröfsere Theil derselben sich jenen Verbindungen beigesellen, von welchen er indess nur unvollkommen getrennt werden kann.

Dritter Theil. Sämmtliche Laugen aus No. I mit Inbegriff derjenigen, welche in No. II vom bernsteinsauran Eisen getrennt worden, werden nunmehr in einer sehr geräumigen Schale, bis zu einem mäfsigen, dem früheren vor der Fällung durch Ammoniak aber wenigstens

gleichkommenden Volum eingedampft, und nach der Trennung eines bisweilen sich abscheidenden geringen, durch Zusatz von Salzsäure nicht verschwindenden, Präcipitate von Kieselerde im Becherglase, welches zur Vorsicht in eine leere Porcellanschale zu stellen ist, auf dem Sandbade stark erhitzt.

Aus dem Gewichte des zum Aufschliessen angewendeten kohlen sauren Baryts wird nunmehr die zur Zerlegung desselben nothwendige Quantität Schwefelsäure berechnet, dieselbe im möglichst concentrirten Zustande abgewogen, und, durch die in No. II zurückgestellten schwefelsauren Reste des Aussüßungswassers verdünnt, langsam der Flüssigkeit zugesetzt. Noch bevor sich der grobkörnige Niederschlag vollständig gesenkt hat, wird, zur Vermeidung des Stossens der Flüssigkeit, auf dem Boden des stark erhitzten Glases, letzteres zur Abkühlung hingestellt. Die Aufgabe ist nunmehr, in der jetzt hinlänglich geklärten Flüssigkeit ein solches Verhältniß der Schwefelsäure zu dem noch immer vorhandenen geringen Antheil von Chlorbarium herzustellen, daß letzterer in möglichst geringem Ueberschuß vorhanden bleibt. Je vollkommener man diese Aufgabe löst, um so mehr wird der Gang der weiteren Untersuchung erleichtert.

Nach Abscheidung des schwefelsauren Baryts werden die Laugen einer raschen Verdampfung überlassen, und zuletzt im Wasserbade bis zur gänzlichen Vertreibung der freien Chlorwasserstoffsäure eingedickt. Nach mäßiger Verdünnung mit Wasser bewirkt man nun durch frisch bereitetes Schwefelwasserstoff-Ammoniak, die Fällung etwa vorhandenen Mangans, und trennt hierauf die Kalkerde mittelst oxalsauren Ammoniaks ¹⁾. — Das jetzt beim Eintrocknen erhaltene Salzgemenge, dessen

1) Der größte Theil des im Ueberschuß gelassenen Baryts fällt mit dem Kalk als oxalsaures Salz, und muß von demselben getrennt werden.

Volum um so geringer seyn wird, je sorgfältiger man in No. II einen nutzlosen Ueberschuß von Ammoniak vermieden hat, wird in einer niemals bis zum Glühen gesteigerten Hitze, am besten auf der stark erwärmten Kapelle, durch langsame Verdampfung von dem beigemengten Salmiak befreit.

Die trocknen Salze digerirt man mit verdünnter Salzsäure, und wägt, nachdem die saure Lösung in einer tarirten Platinschale zur Trocknifs verdunstet worden, die ganze Menge des erhaltenen, allein aus Chlorverbindungen bestehenden Salzes, welches neben dem geringen Antheil des nach der Fällung des Kalks noch gebliebenen Baryts und den vorhandenen Alkalien noch Talkerde enthalten kann.

Man wägt jetzt eine Quantität krystallisirten essigsauren Silbers ab, welche hinreichen würde, um ein dem Salzgemenge etwa gleichkommendes Gewicht an Chlornatrium zu zerlegen, und schüttet dasselbe nach und nach in eine, zu seiner Auflösung gerade hinreichende Menge kochenden Wassers. Die Lösung dieses, in kaltem Wasser schwerlöslichen Salzes erfolgt, durch fortgesetztes Umrühren unterstützt, sehr schnell. Die gleichfalls von heißem Wasser aufgenommenen Salze mit dieser Lösung kochend vermischt, erzeugen einen Niederschlag, der sich, aber auch nur bei dem angegebenen Verfahren, sogleich vollständig senkt. In der klaren Flüssigkeit läßt sich nun der nöthige geringe Ueberschuß an essigsaurem Silber, mittelst einer Lösung desselben Salzes, leicht erkennen. Man trennt denselben, nach vollständiger Erkaltung der vom Chlorsilber abgeschiedenen Flüssigkeit, durch eine geringe Menge von Schwefelwasserstoffwasser, oder besser durch unmittelbare Einwirkung des genannten Gases selbst.

Die später durch Abdampfen und Glühen erhaltene kohlensaure Baryt- und Talkerde wird sorgfältig gewogen, und hierauf die Talkerde als schwefelsaures Salz

bestimmt ¹⁾). Die kohlensauren, nunmehr ganz reinen Alkalien werden als Chlormetalle gewogen, und hierauf die Trennung vermittelt Chlorplatin, welches man aus reinen Platinsalzen selbst bereitet haben muß, da das käufliche fast immer unrein ist, mit ganz besonderer Beachtung der Vorsichtsmafsregeln vollzogen, dafs die Abscheidung des Kali dann erst als vollständig bewirkt betrachtet werde, nachdem wiederholtes Verdampfen des im Ueberschufs mit Chlorplatin versetzten Chlornatrium im Wasserbade keinen Niederschlag mehr wahrnehmen liefs.

Ist das Chlorplatin chemisch rein und möglichst neutral, so genügen zwei Operationen vollständig, läfst man es aber bei einer bewenden, so wird der Kaliegehalt immer zu klein angegeben werden.

Die vom Kali getrennte alkoholische Flüssigkeit muß, der freiwilligen Verdunstung überlassen, in deutlichen Krystallen von Natriumplatinchlorid anschiefsen — hat sich auch hiebei kein Kaliumplatinchlorid abgeschieden, so ist die Trennung beider Alkalien absolut gewesen.

Das Entstehen der deutlichen Natriumplatinchlorid-Krystalle, in einer die geringste Menge von Natron enthaltenden Lösung beider Alkalien, giebt zugleich ein sehr gutes qualitatives Mittel ab, um sich von der Anwesenheit des letzteren in zweifelhaften Fällen zu überzeugen.

Schliesslich mag hier noch eines kleinen Apparates Erwähnung geschehen, welcher bei allen Abdampfungen im Kleinen, und namentlich solcher, wobei nur eine mäfsige Hitze angewendet werden darf, sich als zweckmäfsig bewährt. Er besteht aus einem leichten Kranze von Platinblech, welcher, nach Art der Wageschalen, an Platindrähten, welche sich in einem Haken vereinigen,

1) Glüht man die essigsauren Salze in einer Porcellanschale, so braucht man den Ueberschufs an Silber gar nicht weiter abzuschneiden; man erhält ihn als fein reducirtes Silber bei den kohlensauren Salzen zurück.

an einem Arme der Berzelius'schen Lampe aufgehängt wird. Als Träger des, die zu verdampfende Flüssigkeit enthaltenden Gefäßes, gestattet dieser Apparat, vermöge der leichten Beweglichkeit seines Aufhängepunktes, ein willkürliches Annähern und Entfernen von dem Boden einer leeren, durch die Spiritusflamme erhitzten Metallschale oder Scheibe in oder über welcher das Gefäß schwebend erhalten wird. Die Verdampfung solcher Salze zur Trockniss, welche gegen das Ende leicht decrepitiren, geschieht auf diese Weise ohne die mindeste Gefahr eines Verlustes; auch wird der beabsichtigte Zweck bei größerer Sicherheit viel schneller bewirkt als im bei weitem umständlicheren Wasserbade, dessen Hitze in vielen Fällen gegen das Ende ohnehin nicht ausreicht.

Die Bestimmungen des specifischen Gewichts, deren in dieser Abhandlung Erwähnung geschehen wird, ermittelte ich mit Hülfe eines kleinen kugelförmigen Glases mit mäfsig engem, oben umgebogenem Halse und eingeriebenem Stöpsel, welches, mit Wasser gefüllt, einige 20 Grm. wiegt.

Nachdem eine willkürliche, gewöhnlich 3 bis 4 Grm. betragende Quantität des fein gepulverten Körpers in dem über drei Viertel mit Wasser gefüllten Glase unter öfteren Schütteln längere Zeit in kochendem Wasser schwebend erhalten war, wurde dasselbe vollständig gefüllt, und im Wasserbade so lange einer langsamen Abkühlung überlassen, bis das eingehängte Thermometer 15° R. zeigte. Hierauf wurde dasselbe unter Wasser mit dem Stöpsel geschlossen, sorgfältig getrocknet und nun erst gewogen. Der Inhalt des Glases wurde alsdann in eine tarirte Schale gespült und die Menge des angewendeten Pulvers durch Abdampfen bestimmt.

Auch mich hat die Erfahrung belehrt, dafs die Bestimmungen des specifischen Gewichts der Mineralkörper immer unsicher und trügerisch bleiben, wenn sie nicht auf diese oder eine ähnliche Weise angestellt werden.

Durch die vorstehenden Bemerkungen wird die Methode hinlänglich bezeichnet seyn, deren ich mich bei den Untersuchungen bediente, zu deren speciellen Beschreibung ich nunmehr übergehe. — In sofern Zeiterparnis und Präcision, die wichtigsten Momente für Untersuchungen so complicirter Art, *mir* auf dem angegebenen Wege in einem höheren Grade erreichbar wurden, als bei Anwendung anderer, für Kieselverbindungen in Vorschlag gebrachter Methoden, glaubte ich das Verfahren einer allgemeinen Prüfung anempfehlen zu dürfen.

Die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der verschiedenen Gesteinsvarietäten, welche in ihrem Zusammenhange die merkwürdige trachytische Formation von Neapel begreifen, führte mich bald zu der gewissen Vermuthung, dafs in derselben — mit Ausnahme eines vereinzelt und einer besonderen Erklärung unterliegenden Auftretens in den Gesteinsblöcken, welche der Tuff der Somma umschliet — durchaus kein Adular, kein Feldspath vorkomme, dessen stärkere Base *allein durch Kali* vertreten wird.

Directe Beweise von höherer Gültigkeit, als diejenigen, welche durch vergleichende Untersuchungen zusammengesetzter Felsarten zu gewinnen sind, konnten sich für diese Voraussetzung erst aus der Analyse deutlich ausgebildeter und von fremdartiger Beimengung gänzlich freier Krystalle ergeben.

In dieser Beziehung lieferten mir meine, mit besonderer Berücksichtigung auf die einstige Lösung dieser und ähnlicher Fragen gemachten Sammlungen, das erforderliche Material.

I. Der Feldspath des Epomoeo auf Ischia.

Die eigenthümliche, in ihrer wahren Natur und Bedeutung oft mißverstandene, tuffartige Modification des Trachyt, welche die Pfeiler der kühn entwickelten centralen Bergmassen von Ischia bildet, wo sie in nordwestlicher Höhe in der grotesken Falanga, bei festerer Natur des dort grünlich gefärbten Gesteins, urgebirgsähnliche Entwicklung zeigt, und weiter östlich im fernhin weißlich leuchtenden Epomoeo ihre größte Höhe erreicht, umschließt mit einer, beinahe zerreiblichen und bis zur vollständigen Umwandlung ihrer ursprünglichen Natur zersetzten Grundmasse vollständig ausgebildete, theils in kleinen Gruppen vorhandene Krystalle eines Feldspaths, der in jeder Beziehung dem Begriffe, welcher vom glasischen Feldspath aufgestellt worden, entspricht. Sein Blätterdurchgang ist, wie bei größeren Krystallen, leicht meßbar, vollkommen rechtwinklich. Bei sehr starker Abstumpfung der scharfen Seitenkanten des symmetrischen Prisma erscheint die Mehrzahl der Krystalle als Tafeln mit vorherrschender *M* Fläche. Die meisten Krystalle sind Zwillingbildungen, nach dem Gesetze der Carlsbader und der vom Drachenfels am Rhein, welche mit den *M* Flächen zusammenliegen. Die Enden der Tafeln erscheinen abwechselnd durch *P* und *c* begrenzt. Von rissiger Beschaffenheit und einer selten 2 Linien übersteigenden Größe, bei einem Millimeter Dicke ist ihre Farbe wie die des Gesteins, graulichweiß mit einem Stich in das Gelbe. Innig verwachsen mit ihnen, oft die Krystalle durchsetzend, zeigen sich Körner von Titaneisen, ohne scharfe Krystallisation, schwarzer Glimmer in länglich 6seitigen Tafeln, und Fragmente eines dunkelgrünen Fossils, deren Unvollkommenheit die bestimmte Entscheidung, ob es Augit oder Hornblende sey, zweifelhaft macht, Alles Beimengungen, von denen es schwer hält, mit Ausnahme des Glimmers, Spuren in den Handstücken des

Gesteines mit unbewaffnetem Auge zu entdecken. — So sind sie im Gipfelgestein des Epomoeo. Wo die steilen Abstürze des Berges gegen NW. die vertical zerklüfteten Massen der Falanga bloß legen, nehmen sie an Gröfse und Dicke zu, und theilen hier die vorherrschende grünliche Färbung des Gesteins. Deutlich erkennbare Hornblende, als begleitenden Bestandtheil der Gebirgsart, habe ich nie wahrgenommen, auch scheint der Beweis, daß dieses Mineral auf Ischia so gut wie gänzlich fehlt, durch die Beschaffenheit des an den Küsten zu sammelnden Sandes geführt, in welchem sich (neben klaren Bruchstücken von Feldspath) Obsidian, Perlstein, Titanit, Bimsteintrümmer, Magneteisen und grüner Augit, letzterer oft in kleinen deutlichen Krystallen, aber keine Hornblende findet.

Nach gewonnener Ueberzeugung, daß dieser Feldspath durch concentrirte Salzsäure bei langem Digeriren kaum merklich angegriffen wird, wurden vollkommen reine Bruchstücke gut ausgebildeter Krystalle zum gröblichen Pulver gerieben, dasselbe mit verdünnter Salzsäure schwach digerirt und hierauf in einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali gekocht. — Das Pulver erschien nunmehr schneeweiß, und zeigte, unter dem Mikroskop betrachtet, nur scharfkantige, wasserklare, krystallinische Bruchstücke ohne fremdartige Beimengung.

Das spec. Gewicht von 3,577 Grm. dieses Pulvers fand ich 2,5972 bei 745^{mm},90 Barom. und 15° R. Wasser-Temperatur.

3,164 Grm. des Feldspathpulvers wurden für sich im Sefström'schen Ofen leicht zu einem vollkommenen Glase geschmolzen, welches auf dem unebenen Bruch Fettglanz zeigte und das Glas ritzte. Der Gewichtsver-

lust, in Folge des Schmelzens, betrug 0,52 Proc. Das spec. Gewicht war jetzt 2,4008 bei 52^{mm},25 und 15° R. Wasser-Temperatur.

Die zuvor erwähnte Quantität von 3,577 Grm., mit 12,55 Grm. BaC geschmolzen, erschien zusammengesintert von hellgrünlicher Farbe, und löste sich in concentrirter Salzsäure unter Entwicklung eines schwachen Chlorgeruchs in kurzer Zeit vollständig.

Die Entwicklung der Kohlensäure war während des Schmelzens so stark, daß der Deckel des, den Platintiegel auf die oben beschriebene Weise einschließenden hessischen Tiegels zu verschiedenen Malen in die Höhe gehoben wurde, und die Kohlensäure zwischen dem dicht anschließenden, leicht schmelzbaren Lutum auswich.

Im weiteren Verlauf der Analyse, nach dem oben angegebenen Gange, wurden nun erhalten

in *No. I* 2,355 Grm. Kieselerde;

in *No. II* 0,721 Grm. durch Ammoniak fällbare Basen, welche zerfielen in 0,027 Kiesel, 0,621 Thon und 0,030 Eisenoxyd;

in *No. III* zeigte sich, nach Abscheidung von 0,005 Kieselerde nur eine Spur von Mangan.

Aus 0,274 kohlensauren Erden wurden 0,044 Grm. Kalkerde abgeschieden; das Uebrige war kohlensaurer Baryt, durch die Oxalsäure mit gefällt.

Die erhaltenen Chlormetalle wogen

- a) 0,882 Grm. und zerfielen, nach der Behandlung mit essigsauerm Silber, in 0,078 Grm. kohlensauren Baryt mit einem Talkerdegehalt von 0,043, und in
- b) 0,793 Chlorkalium- und Natrium. — Durch 1,540

Grm. Kaliumplatinchlorid wurde der Kaligehalt zu 0,296 und der des Natrons zu 0,144 gefunden.

Das Gewicht der Asche sämmtlicher im Laufe der Analyse verbrannten Filtra hatte 0,020 betragen. Jede Beimengung desselben bei Wiederauflösungen wurde sorgfältig vermieden.

Nach diesen Resultaten ergibt sich die Zusammensetzung des *Feldspaths* wie folgt:

Elemente.	Gewicht.	Procent.	Sauerstoff.	Formel.
Kieselerde	2,387	66,73	34,65	12
Thonerde	0,621	17,36	8,09	} (8,36) } 3
Eisenoxyd	0,030	0,81	0,27	
Talkerde	0,043	1,20	0,45	} (3,25) } 1
Kalkerde	0,044	1,23	0,34	
Kali	0,296	8,27	1,39	
Natron	0,147	4,10	1,07	
	3,568	99,00	47,07.	

Unter der Voraussetzung, dafs Kalk, Magnesia, Kali und Natron als isomorphe Bestandtheile sich gegenseitig vertreten, entwickelt sich aus der vorhergehenden Analyse genau die für den Adular passende Formel. Denn die isomorphen stärkeren und schwächeren Basen, durch \ddot{R} und \ddot{R} bezeichnend, erhält man den Ausdruck $\ddot{R}\ddot{Si} + \ddot{R}\ddot{Si}^3$.

Das Verhältnifs der relativen Mengen der stärkeren Basen, welche an der Zusammensetzung dieses Feldspaths Theil nehmen, kann nicht zufällig erscheinen, denn die Summe des Sauerstoffs der Alkalien ist genau drei Mal so groß wie die der Erden, während der Sauerstoff des Natrons sich zu dem des Kalis verhält wie 1 : 1,29.

Und gerade in dieser eigenthümlichen Verbindung des Kalis mit dem Natron liegt das charakteristische Un-

terscheidungsmerkmal des glasigen, den Trachyt bezeichnenden Feldspaths von den übrigen Gliedern der ganzen Reihe dieses interessanten Mineralgeschlechts.

Die Untersuchungen Berthier's ¹⁾ ergeben für den glasigen Feldspath vom Mont-d'or und Drachenfels im Siebengebirge eine ganz ähnliche Zusammensetzung wie die, welche meine Analyse für den Feldspath des Epomoeo nachweist.

Element.	Mont-d'or.		Drachenfels.	
Kiesel	66,10	34,28	66,60	34,59
Thon	19,80	9,24	18,50	8,65
Kali	6,90	1,16	8,00	1,35
Natron	3,70	0,78	4,00	1,02
Talk	2,00	0,77	1,00	0,38
Kalk	0	0	0	0
Eisen	0	0	0,06	0
	<hr/> 98,50		<hr/> 98,70	

Beide Analysen tragen nicht den Stempel hinlänglicher Genauigkeit, und ein Verlust von $1\frac{1}{2}$ Proc. muß schon sehr wesentlich auf die Formel einwirken; dennoch ist die Gleichheit des Mischungsgesetzes, sowohl beider unter sich wie mit den von mir gefundenen, unverkennbar. Am schlagendsten tritt sie bei dem Feldspath vom Drachenfels hervor, und hier ergiebt sich eben deshalb auch ganz dieselbe Formel $\text{R}\ddot{\text{Si}} + \text{R}\ddot{\text{Si}}^3$.

Eine sehr nahe Uebereinstimmung mit dieser Feldspathvarietät zeigt auch die von Gmelin gegebene Zusammensetzung der nicht gelatinirenden Bestandtheile verschiedener Phonolithe; besonders derjenigen, in welchen die Feldspaths substanz in zahlreichen und deutlichen Krystallen ausgeschieden erscheint; und schon Gmelin kommt zu dem Schlufs, daß sich wohl der im Phonolith auftretende glaseige Feldspath vom Orthoklas durch einen

1) *Sur la roie sèche*, Tom. I p. 610.

beträchtlichen Natrongehalt unterscheiden dürfte (diese Annalen, Bd. XIV S. 361).

An einem anderen Orte hoffe ich bald in einer zusammenhängenden Reihe vergleichender Untersuchungen die Erfahrungen niederlegen zu können, welche mich zu der Annahme geführt haben: dafs sowohl das Fehlen des reinen Kali-Feldspathes, wie das Vorhandenseyn wenigstens *einer*, Natron und Kali enthaltenden Feldspathvarietät für den Begriff des Trachyts nothwendige Bedingung sey; eine Meinung, welche das gleichzeitige Vorhandenseyn irgend eines anderen Gliedes der Feldspathreihe nicht ausschliesst, vorausgesetzt, dafs dasselbe durch eine Formel auszudrücken ist, welche $\ddot{R} \ddot{Si}^3$ oder doch $\ddot{R} \ddot{Si}^2$ enthält.

Die folgende Analyse, welche zugleich die Frage, ob der im Pausilipptuff enthaltene Feldspath von dem des Epomoeo verschieden sey, verneinend beantwortet, darf gleichfalls als Beleg für diese Meinung gelten.

II. Der Feldspath des Pausilipptuffs.

In dem mit dem Pausilipptuff identischen Gestein, welches bei Nola aus einer Tiefe von 100 Palmi zu Tage gefördert wird, ist das in Säuren nicht lösbare Princip sämmtlicher Tuffe jener Gegend am reinsten und vollständigsten durch den Feldspath repräsentirt, den ich zu untersuchen wünschte, und ihm wurde daher das Material zu dieser Untersuchung entnommen.

Ein geeignetes, die vollständige Untersuchung des Tuffes selbst bezweckendes, Verfahren verschaffte mir ein chemisch und mechanisch dergestalt gereinigtes Pulver der Feldspathsubstanz, dafs die mikroskopische Untersuchung nur eine höchst geringe Beimengung von grünen Augittheilchen darin nachwies.

3,066 Grm. desselben, vermittelt welcher das specifische Gewicht zu 2,6506 bei 742^{mm},37 Bar. bestimmt wurde,

wurde, der Analyse unterworfen, gaben die folgenden Resultate.

In *No. I* Kieselerde = 2,059 Grm.

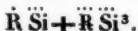
In *No. II* durch Ammoniak gefällte 0,598 Grm. gaben zerlegt 0,015 Kiesel 0,482 Thon und 0,074 Eisenoxyd mit Spuren von Mangan und Talkerde.

In *No. III* wurden 0,280 oxalsäure, [in kohlensäure umgewandelte Salze abgeschieden. Diese gaben 0,127 schwefelsauren Baryt und 0,173 kohlensäure Kalkerde = 0,097 Kalkerde. Die neutralen Chlormetalle, nach Abscheidung von 0,007 Grm. Kieselerde, wogen nunmehr 0,69 Grm.; diese mit essigsaurem Silber behandelt, zerfielen in 0,049 schwefelsauren Baryt, 0,043 Magnesia, und die Alkalien, durch 1,067 Kaliumplatinchlorid bestimmt, in 0,205 Grm. Kali und 0,165 Natron. Die Summe der Asche der verbrannten Filtra hatte 0,012 Grm. betragen.

Nach dieser Analyse ergibt sich folgende Zusammensetzung der 3,066 Grm.

Kieselerde	2,081	67,87	35,25	12
Thonerde	0,482	15,72	7,42	3
Eisenoxyd	0,074	2,41	0,73	
Talkerde	0,043	1,40	0,53	
Kalkerde	0,097	3,16	0,87	1
Kali	0,205	6,68	1,12	
Natron	0,087	2,86	0,73	
	3,079	100,10.		

Berücksichtigt man bei dem Entwurfe der Formel die geringe Beimengung eines augitischen Gemengtheils, so ergibt sich für die Zusammensetzung auch dieses Feldspaths der Ausdruck:



Es unterliegt die Identität mit dem Feldspath vom Epomoeo mithin keinem Zweifel, wenngleich der Sauerstoff

des Natrons sich *hier* zu dem des Kali wie 1 : 1,53 verhält.

III. Der Feldspath aus der Lava des Arso auf Ischia.

Die ausgezeichnete Beschaffenheit des glasigen Feldspaths, welcher, bei bedeutender Reinheit und Gröfse meistentheils ausgebildeter Krystalle, den vorherrschenden Bestandtheil *der* Lava bildet, welche als Denkmal des einzigen historisch bekannten Ausbruches auf Ischia im Jahre 1301 noch heute sehr bezeichnend der Arso genannt wird, hatte schon lange vorher meine Aufmerksamkeit gefesselt, ehe mir im Laufe meiner Untersuchungen die genaue Analyse dieses Gesteins für den am Eingange dieser Abhandlung berührten Zweck zur wichtigen Aufgabe wurde.

Ohne hier tiefer in die Details dieser Untersuchung eingehen zu wollen, entnehme ich aus derselben nur die Analyse des so eben erwähnten Feldspaths.

Es bildet derselbe die gröfsere Menge des in Säure unlösbaren Bestandtheils jener Lava, welcher mit einem specifischen Gewicht von 2,6307 bei 757,50 Millim. genau 82,02 Proc. der Gesamtmasse ausmacht, deren specifisches Gewicht ich 2,6414 bei 770,00 Millim. fand. Der Feldspath des Arso hat alle Charaktere eines glasigen Feldspaths; seine Blätterdurchgänge erscheinen rechtwinklich auf einander; bei lebhaftem Glasglanz, vollkommener Weifse und Durchsichtigkeit, erreichen die Krystalle mitunter die Länge eines Viertelzolls bei einer Dicke von einer Linie. Die Mehrzahl sind Zwillinge, wie die des Epomoeo. Durch stärkeren Glasglanz und bei weitem rissigere Beschaffenheit, welche die Absonderung unversehrter Krystalle unmöglich macht, unterscheidet sich der Feldspath des Arso äufserlich wesentlich von dem des Epomoeo. Mehr lose als innig mit einer unbestimmt krystallinischen, leicht zu zertrümmernden Grundmasse von lichtgrauer Farbe verwachsen, sind die Krystalle

leicht davon zu trennen. Dieselben schwarzen Glimmerblättchen, welche der Lava nebst wenigen grünen Angittheilchen, und noch sparsameren, aber deutlichen Olivinkörnern beigemengt sind, drängen sich auch bis in das Innere der Feldspathkrystalle, und fehlen sonst nie wo die letzteren sich innig zusammen gruppieren.

Die Wirkung dieser Lava auf den Magnet beweist das gleichzeitige Vorhandenseyn von Magneteisen. Durch Salzsäure wird auch dieser Feldspath bei längerer Digestion nicht angegriffen.

Sein spezifisches Gewicht fand ich bei 4,527 Grm. reinen Pulvers, welches sich unter dem Mikroskop frei von jeder Beimengung zeigte.

2,6012 bei 769,00 Millim. und 15° R. W. T.

Beim Schmelzen einer kleinen Quantität von 1,814 Grm. für sich fand ein Gewichtsverlust von $0,006 = 0,31$ Proc. statt. Der kleine Platintiegel, worin dieser Versuch gemacht wurde, war in einen größeren gestellt, und dieser, wie der innere, fest geschlossen. Nach dem Schmelzen erschienen die inneren Wände beider Tiegel bräunlichviolett angelauten. Der Feldspath war zu einer vollkommen convexen und leicht am Boden des Tiegels haftenden Masse geschmolzen, und zeigte die Natur eines blasigen, schmutzig weissen, emailartigen Glases, welche das Glas ritzte.

Die mit 4,527 Grm. angestellte Analyse gab nun die folgenden Resultate:

In *No. I* wurde 2,933 Grm. Kieselerde abgeschieden.

In *No. II* fällte Ammoniak 0,921 Grm., geschieden in 0,010 Titansäure haltende Kieselerde, 0,844 Thonerde und 0,038 Eisenoxyd.

In *No. III* wurden erhalten 0,006 Manganoxyd, und durch oxalsaures Ammoniak 0,714 Grm. kohlen-saures Salz, welches 0,056 Kalkerde neben 0,613 kohlen-sauren Baryt enthielt.

Die Chlormetalle wogen 1,088 Grm. Durch essig-

saures Silber wurden abgeschieden 0,025 kohlensaurer Baryt und 0,047 Grm. Talkerde.

Durch 2,14 Kaliumplatinchlorid wurden 0,413 Grm. Kali und 0,158 Grm. Natron bestimmt.

Das Aschengewicht sämtlicher verbrannter Filtra hatte 0,027 Grm. betragen.

Nach diesen Resultaten berechnet, ergibt sich die Zusammensetzung der 4,527 Grm. wie folgt:

Kieselerde mit Spur

von Titansäure	2,943	65,00	33,76	33,76	11
Thonerde	0,844	18,64	8,62	8,89	3
Eisenoxyd	0,038	0,83	0,27		
Manganoxydul	0,006	0,13	0,03	3,19	1
Kalk	0,056	1,23	0,35		
Talk	0,047	1,03	0,38		
Kali	0,413	9,12	1,54		
Natron	0,158	3,49	0,89		
	<u>4,505</u>	<u>99,49.</u>			

Bei dem Vergleiche des specifischen Gewichts und der procentischen Zusammensetzung dieses Feldspaths mit dem des Epomoeo erscheinen die Verschiedenheiten so unbedeutend, dafs man geneigt ist, beide auch in chemischer Beziehung für identisch zu halten.

In welchem genauen Zusammenhange indess die Abnahme der Kieselerde um $1\frac{3}{4}$ Proc. hier mit der Zunahme des Kali steht, und wie wesentlich der hiedurch begründete Unterschied beider Feldspathe ist, ergibt sich aus der Betrachtung des Sauerstoffverhältnisses der Kieselsäure zu dem der Basen. Das dem Feldspath eigenthümliche Trisilicat der schwächeren Basen wäre hienach allerdings zu 3 Atomen vorhanden; allein die überschüssige Kieselerde reicht alsdann nur hin, um mit den stärkeren Basen ein Bisilicat zu bilden. Vorläufig mag

es genügen auf die Schwierigkeiten hingewiesen zu haben, welche sich der Aufstellung einer bestimmten Formel für den Feldspath des Arso entgegenstellen; am Schlusse dieser Abhandlung wird dieselbe noch einmal in nähere Erwägung gezogen werden.

(Schluss im nächsten Heft.)

IX. *Ueber den Euxenit, eine neue Mineralspecies; von Th. Scheerer.*

Der Fundort dieses Minerals ist bei Jölster im nördlichen Bergenhuus-Amt in Norwegen. Die Verhältnisse seines Vorkommens sind mir nicht bekannt; jedoch wird Herr Prof. Keilhau, von welchem ich das Mineral erhielt, vielleicht die Güte haben darüber nähere Auskunft zu geben. In diesem Aufsätze werde ich die mineralogischen Eigenschaften desselben mittheilen.

Das Mineral hat eine bräunlichschwarze Farbe, metallischen Fettglanz und unvollkommenen muschligen Bruch. In feinen Splittern ist es röthlichbraun durchscheinend, und gepulvert zeigt es dieselbe Farbe in einem schwächeren Grade. Sein spec. Gew. ist $\approx 4,60$. Es trägt keine Spur von Blätterdurchgängen oder Krystallinität an sich. In den angeführten Eigenschaften kommt es also dem Thorit äußerst nahe, jedoch ist es härter als dieser und ritzt denselben deutlich.

Sein Verhalten vor dem Löthrohre ist folgendes: In der Platinzange schmelzen auch feine Splitter nicht, verlieren aber dabei das Durchscheinende. Eine Boraxperle wird durch dasselbe in der Oxydationsflamme gelb bis bräunlichgelb gefärbt, welche Farbe, wenn eine hinreichende Quantität des Minerals angewendet wurde, beim Erkalten nicht verschwindet. Durch Flattern wird es zur

gelblichen Email. Durch reducirendes Blasen wird die gelbe Farbe wenig verändert. In Phosphorsalz, bei Einwirkung der Oxydationsflamme aufgelöst, giebt es eine gelbe Perle, die nach dem Erkalten farblos wird. Löst man jedoch eine große Menge des Minerals darin auf, so erhält man eine gelbe Perle, welche ihre Farbe in Hellgrün umändert. Bläst man eine Zeit lang reducirend auf dieselbe, so wird das Grün zwar dunkler, aber schmutziger, und wenn die Reduction mit Zinn auf Kohle geschieht, so erhält man ein dunkles Glas von einer schwer bestimmbaren schmutzigen Farbe. Das Verhalten zum Phosphorsalz in der Oxydationsflamme läßt einen Gehalt an Uran vermuthen, was sich jedoch mit der zuletzt beschriebenen Reaction nicht in Uebereinstimmung bringen läßt. Die chemische Analyse hat mir später den Schlüssel zu diesem anscheinenden Widerspruche gegeben.

Bei diesen Untersuchungen vor dem Löthrohre hatte sich keine Spur von Kieselerde gezeigt. Es war also wahrscheinlich, daß irgend eine andere Säure in dem Minerale enthalten sey. Zu dem Ende wurde, da dasselbe weder in Salzsäure noch in Königswasser gelöst werden konnte, eine Quantität desselben durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali aufgeschlossen. Die geschmolzene Masse wurde mit Wasser und etwas hinzugefügter Salzsäure übergossen, wodurch dieselbe nach einiger Zeit mit Zurücklassung eines weißen Pulvers gelöst wurde, welches sich vor dem Löthrohre wie Tantal säure verhielt. Zur weiteren Bestätigung bediente ich mich der kürzlich von Wöhler angegebenen Methode, die Tantal säure zu erkennen (sobald man sich von der Abwesenheit der Wolframsäure und Titansäure überzeugt hat), indem ich sie feucht in verdünnte Schwefelsäure brachte und ein Stück Zink hineinstellte. Sie nahm hierdurch eine blaue Farbe an, die nach längerem Stehen in eine schmutzig-braune überging. In der von der Tan-

talsäure abfiltrirten Flüssigkeit fand ich hauptsächlich Yttererde, Cer, Uran und Kalk.

Ich stellte hierauf mit einer größeren Quantität des Minerals (die aber, wegen der geringen Menge, die mir überhaupt davon zu Gebote stand, absolut nur klein war) eine quantitative Untersuchung an. Das Verfahren, welches ich dabei anwendete, war folgendes: Das gepulverte und getrocknete Mineral wurde zuerst geglüht, um seinen Wassergehalt auszumitteln. Es zeigte hierbei eine ähnliche Feuererscheinung wie der Gadolinit, nahm aber zugleich bedeutend am Gewicht ab. Alsdann wurde es mit der 5- bis 6fachen Menge sauren schwefelsauren Kalis zusammengeschmolzen, nach dem Erkalten mit Wasser und etwas Schwefelsäure übergossen, und einen Tag über zum Digeriren hingestellt. Das ungelöste weiße Pulver wurde alsdann filtrirt, die durchgelaufene Flüssigkeit aber von Neuem an einen erwärmten Ort gebracht, wodurch sie sich abermals trübte, und eine zweite Menge jenes weißen Pulvers absetzte. Auch diese wurde filtrirt und darauf die Flüssigkeit gekocht, wodurch noch eine dritte, wiewohl sehr geringe Menge desselben erhalten wurde. Das fortgesetzte Absetzen des weißen Pulvers erschien mir auffallend und nicht allein von Tantsäure herrühren zu können. Ich untersuchte daher alle drei erhaltenen Mengen vor dem Löthrohre, und fand, daß das zuerst Abgesetzte titansäurehaltige Tantsäure war, die andern beiden Niederschläge dagegen fast aus reiner Titansäure bestanden. Hierdurch erklärte sich nun das Verhalten des Minerals vor dem Löthrohre zu Phosphorsalz in der Reductionsflamme. Das Uran giebt hierbei eine grüne und das Titan eine violette Farbe, durch deren Mischung natürlich jene unbestimmte, schmutzige Nüance hervorgebracht werden mußte. Bei der qualitativen Untersuchung wurde die Titansäure deshalb übersehen, weil die saure Flüssigkeit nicht gekocht wurde, die abgeschiedene Tantsäure also titansäurefrei war.

Die von der Tantalsäure und Titansäure abfiltrirte Flüssigkeit wurde nun mit Ammoniak gefällt, und so lange warm gestellt, bis der Ueberschufs von Ammoniak größtentheils verdunstet war, worauf der Niederschlag filtrirt wurde. Aus der durchgelaufenen Flüssigkeit wurde Kalk und etwas Talk abgeschieden. Jener Niederschlag aber, aus welchem kaustisches Kali nur Spuren von vielleicht Thonerde (?) auszog, wurde wieder in Salzsäure gelöst, das Cer durch eine Krystallkruste von schwefelsaurem Kali abgeschieden, und die Yttererde von dem Uran auf eine Weise getrennt, von der ich in einer nächstfolgenden Abhandlung sprechen werde. Von dem erhaltenen Cer wurde auf die bekannte Weise etwas Lanthan abgeschieden. Thorerde scheint mir das Mineral deswegen nicht zu enthalten, weil der zuletzt beim Kochen der schwefelsauren Flüssigkeit erhaltene Niederschlag einerseits fein pulverförmig war, und andererseits sich nach Tage langem Stehen in der Kälte nicht wieder auflöste.

Die Ergebnisse der Zerlegung waren die folgenden:

49,66	Tantalsäure (titansäurehaltig)
7,94	Titansäure
25,09	Yttererde
6,34	Uranoxydul
2,18	Ceroxydul
0,96	Lanthanoxyd
2,47	Kalkerde
0,29	Talkerde
3,97	Wasser
<hr/>	
98,90.	

Ich lege jedoch auf diese Zahlenverhältnisse keinen anderen Werth, als den eines annähernden Bildes von der Zusammensetzung dieses Minerals. Einerseits war die angewendete Quantität zu gering, und andererseits sind einige seiner Bestandtheile schwierig von einander

zu trennen. Auch wird die Ungenauigkeit noch dadurch vermehrt, daß mir während der Analyse ein Theil der Auflösung (wiewohl nur ein geringer) durch eine kleine chemische Ungeschicklichkeit verloren ging. Doch scheint mir so viel mit Sicherheit aus diesen Untersuchungen hervorzugehen, daß das Mineral eine bisher unbekannte Species ist. Ich gedenke später, sobald meine Zeit es erlaubt, und sobald ich eine größere Quantität davon erhalten habe, eine zweite genauere analytische Untersuchung damit vorzunehmen. Ein ziemlich bedeutendes Stück dieses Minerals befindet sich auf der Mineraliensammlung der Universität zu Christiania.

Ich habe dieses Mineral Euxenit genannt, von *ευξενος*, wegen der vielen seltenen Bestandtheile, welche es beherbergt. Am meisten möchte es wohl dem Yttrio-Tantal verwandt seyn, jedoch unterscheidet es sich von diesem durch sein spec. Gewicht, durch seinen Wassergehalt, und durch das Auftreten von Titansäure, Cer und Lanthan unter seinen Bestandtheilen.

X. *Ueber zwei natürlich vorkommende Arsenikstufen des Eisens; von Th. Scheerer.*

Nach einer Analyse von Hofmann ¹⁾ ist das Arsenikeisen von Reichenstein als eine Verbindung von 1 At. Eisen mit 2 At. Arsenik zu betrachten. Hierbei nahm Hofmann jedoch an, daß der in diesem Minerale enthaltene Schwefel, dessen Menge nur gering ist, mit einem Theile des Eisens zu Schwefeleisen im Minimum verbunden sey. Daß aber eine solche Verbindung, welche in der Natur nicht isolirt vorkommt, in diesem Minerale als Einmischung enthalten seyn solle, scheint mir

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXV S. 485.

unwahrscheinlich. Man könnte nun zwar mit mehr Grund dafür Magnetkies annehmen; allein es liegt wohl ungleich näher, dafs *Arsenikkies* darin eingemengt ist. Diese Vermuthung wurde mir zur Gewifsheit, als ich unter einigen Stufen von Reichenstein, welche für Arsenikeisen angesehen worden waren, Stücke fand, die fast nur Arsenikkieskrystalle enthielten. Um mich mit völliger Sicherheit von dem Vorkommen des Arsenikkieses mit dem Arsenikeisen zu überzeugen, untersuchte ich eine Parthie jener verdächtigen Krystalle, und fand 18,21 Proc. Schwefel darin, was meine Behauptung aufser allen Zweifel setzt. Hr. Prof. G. Rose hat nachher mitten unter den Arsenikkieskrystallen, Krystalle von Arsenikeisen ausgesucht. Da es also bewiesen ist, dafs Arsenikeisen und Arsenikkies zu Reichenstein neben einander vorkommen, und da sich ferner an diesen Stufen keine Spur von Magnetkies entdecken läfst, oder sich, meines Wissens nach, überhaupt nicht zu Reichenstein findet, so mufs folglich der im Arsenikeisen enthaltene Schwefel als Arsenikkies berechnet werden.

Die verschiedenen Analysen, welche bisher vom Reichensteiner Arsenikeisen gemacht wurden, sind folgende:

	1. Hofmann.	2. Meyer ¹⁾ .	3. Karsten.
Schwefel	1,94	1,631	1,77
Arsenik	65,99	63,142	65,88
Eisen	28,06	30,243	32,35
Gebirgsart	2,17	3,550	
	<hr/> 98,16	<hr/> 98,566	<hr/> 100,00.

Aufserdem hat Hofmann ein Arsenikeisen von Sladwig untersucht, in welchem ein Theil des Eisens durch Nik-

1) Dieß ist das Resultat einer bisher nicht bekannt gemachten Analyse, welche Meyer vor mehreren Jahren in dem Laboratorium des Hrn. Prof. H. Rose angestellt hat, und die ich durch gütige Mittheilung des Hrn. Prof. G. Rose erhielt.

kel und Kobalt ersetzt ist. Er fand es zusammengesetzt aus:

	4.
Schwefel	5,20
Arsenik	60,41
Eisen	13,49
Nickel	13,37
Kobalt	5,10
	<hr/> 97,57.

Berechnet man nun die in den angeführten vier Analysen enthaltenen Schwefelmengen als zu eingemengtem Arsenikkies gehörig, und zieht diesen von dem Minerale ab, so findet man, daß die übrigbleibenden Mengen des Arsens und Eisens in folgenden relativen Atomenwerthen zu einander stehen:

- 1) 13,0 : 7,3
- 2) 12,6 : 8,1
- 3) 13,1 : 8,7
- 4) 10,3 : 6,3.

Die Atomenverhältnisse des Arsens zum Eisen kommen also bei den Analysen 2 und 3 dem Verhältniß 3 : 2 äußerst nahe. Auch die Analyse 4 paßt ziemlich gut zu diesem Verhältnisse. Daß die Analyse 1 kein reines Resultat giebt, rührt vielleicht daher, daß Hofmann derb vorkommendes Arsenikeisen analysirte. Meyer hat dagegen Krystalle untersucht.

Im XXXIX. Bande, S. 536 dieser Annalen habe ich eines Arsenikeisens vom Sättersberg bei Fossum im Kirchspiel Modum in Norwegen erwähnt, welches folgende Zusammensetzung hatte:

70,09 Arsenik
27,39 Eisen
1,33 Schwefel
<hr/> 98,81.

Ich habe die Analyse dieses Minerals nach der gebräuchlichen Methode, die man bei Arsenikmetallen anwendet, wiederholt, und dabei gefunden:

70,22 Arsenik
28,14 Eisen
1,28 Schwefel

99,64.

Berechnet man nun auch hier die kleine Menge Schwefel als zu eingemengtem Arsenikkies gehörig, wozu man, wegen der großen Verbreitung dieses Minerals in der Umgegend der Fundstätte gewiß berechtigt ist, so ergeben sich hierbei folgende Atomenverhältnisse des Arsens zum Eisen:

1) 14,2 : 7,4

2) 14,3 : 7,6

was also einer Verbindung von 1 At. Eisen und 2 At. Arsenik sehr nahe kommt.

Es scheint mir demnach hieraus hervorzugehen, daß man das Arsenikeisen von Reichenstein und das von Fossum unterscheiden müsse. Ich schlage daher vor, das Arsenikeisen von Reichenstein (Fe^2As^3) einstweilen *Arsenikeisen im Minimum*, und das von Fossum (FeAs^2) *Arsenikeisen im Maximum* zu nennen, bis daß eine, vielleicht künftig entdeckte dritte Arsenikstufe eine Veränderung der Namen nothwendig macht. Die Analyse I von Hofmann läßt noch einigen Zweifel übrig, ob das von ihm untersuchte Mineral FeAs^2 oder Fe^2As^3 sey. Es wäre nämlich möglich, da die von ihm untersuchte Varietät derb war, daß das derbe Arsenikeisen von Reichenstein wie das von Fossum zusammengesetzt wäre, während das krystallisirte davon verschieden seyn könnte.

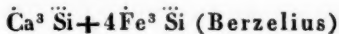
XI. *Ueber die Zusammensetzung des Lievrits;
von C. Rammelsberg.*

Der Lievrit wurde bekanntlich von Vauquelin, Collet-Descotils ¹⁾ und Stromeyer ²⁾ untersucht. Folgende Uebersicht zeigt die Resultate dieser Versuche:

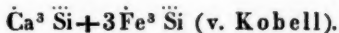
	Vauquelin.	Collet-Descotils.		Stromeyer.
Kieselsäure	30,0	28,0		29,278
Eisenoxyd	57,5	55,0	oxydul	51,542
Kalkerde	12,5	12,0		13,779
Thonerde	—	0,6		0,614
Manganoxyd	—	3,0		1,587
Wasser	—	—		1,268
	100	98,6		99,068.

Allein von Kobell ³⁾ fand mittelst der Methode von Fuchs, dafs der Lievrit nicht allein Eisenoxydul, sondern auch Eisenoxyd, und zwar 23 Proc. enthalte.

Ehe das Vorhandenseyn des letzteren bekannt war, galt für den Lievrit die Formel:



oder:

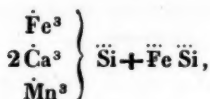


Später corrigirte von Kobell nach seiner Bestimmung des Eisenoxyds die Analyse Stromeyer's, wonach 23 Proc. Eisenoxyd und 31,9 Proc. Eisenoxydul vorhanden sind, und wählte den Ausdruck:

1) *Journ. des Mines*, XXI, p. 70.

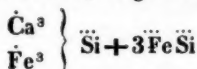
2) Untersuchungen über die Mischung der Mineralkörper, S. 372.

3) *Schweigg. Journ.* LXII S. 196.



wonach die Sauerstoffmengen von $\dot{\text{R}}$, $\ddot{\text{R}}$ und $\ddot{\text{Si}} = 2 : 1 : 3$ seyn müssen.

Berzelius dagegen führt zuletzt (Anwendung des Löthrohrs, 3. Aufl. S. 215) folgende Formel an:



mit der Bemerkung, daß dies das nächste wahrscheinliche Verhältniß sey, jedoch nicht ganz dem Resultat der Analyse entspreche. In dieser Formel ist jenes Verhältniß $= 1 : 3 : 4$, mithin ganz abweichend von dem in v. Kobell's Formel.

Sucht man nun die Sauerstoffmengen der einzelnen Bestandtheile in der corrigirten Analyse Stromeyer's auf, so findet man:

Kieselsäure	29,278	Sauerstoff	= 15,21	
Eisenoxyd	23,000		= 7,05	
Eisenoxydul	31,900		= 7,26	} 11,48
Kalkerde	13,779		= 3,87	
Manganoxydul	1,587		= 0,35	

Daraus ergibt sich das angeführte Verhältniß des Sauerstoffs von $\dot{\text{R}} : \ddot{\text{R}} : \ddot{\text{Si}} = 1\frac{1}{2} : 1 : 2$, und zugleich der Umstand, daß Eisenoxyd und Oxydul im Lievrit nahe gleich viel Sauerstoff enthalten.

Um näheren Aufschluß über Differenzen dieser Art zwischen dem gefundenen und dem berechneten Resultat zu erlangen, habe ich zunächst den Lievrit (den krystallisirten von Elba) vollständig analysirt, und das Eisen dabei als Oxyd bestimmt, als Oxydul jedoch berechnet, ferner aber die relativen Mengen beider Oxyde nach verschiedenen Methoden zu bestimmen versucht.

I. ist die vollständige Analyse.

In II. und III. wurde die Methode von Fuchs unter Anwendung von kohlensaurem Baryt befolgt.

In IV. wurde das Eisenoxyd nach der Methode von H. Rose mittelst Schwefelwasserstoffgas zu Oxydul reducirt, und aus der Menge des abgeschiedenen Schwefels das erstere berechnet.

In V. wurde die Menge des *Oxyduls* nach der von Berzelius gegebenen Vorschrift mittelst Silberpulver bestimmt.

In VI. endlich bediente ich mich der ganz neuerlich von Fuchs vorgeschlagenen Methode, durch Kochen der Lösung mit einer gewogenen Menge reinen Kupfers den Gehalt an Eisenoxyd zu finden, in sofern 791,39 Th. (2 At.) Kupfer, welche aufgelöst werden, und Chlorür bilden, stets 978,41 Th. (1 Atom) Eisenoxyd entsprechen.

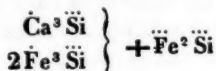
Folgendes sind die Resultate dieser Versuche:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kieselsäure	29,831					
Eisenoxyd		24,58	22,800	22,238	21,787	22,48
Eisenoxydul	52,683	30,73	33,074	—	34,200	—
Kalkerde	12,437					
Manganoxydul	1,505					
Wasser	1,612					
	<hr/>					
	98,068.					

Das Wasser betrug in einem zweiten Versuche 1,587 Proc.; die Kieselsäure 29,096 und die Kalkerde 10,998 Proc. Thonerde liefs sich nicht auffinden.

Diese Resultate stimmen mit den früheren von Stromeier und v. Kobell so gut überein, daß man annehmen kann, das zuvor gefundene Sauerstoffverhältniß sey in der That das richtige. Es ist also der Sauerstoff des Eisenoxyduls gleich dem des Oxyds, doppelt so groß als der der Kalkerde und halb so groß als der der Kieselsäure. Der Lievrit enthält folglich 3 At. Kalkerde,

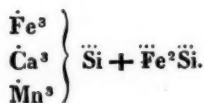
6 At. Eisenoxydul, 2 At. Eisenoxyd und 4 At. Kieselsäure, und ich schlage in Folge dessen für ihn die Formel



vor, woraus folgende Zusammensetzung des Fossils berechnet ist;

Kieselsäure	28,98
Eisenoxyd	24,56
Eisenoxydul	33,06
Kalkerde	13,40
	<hr/>
	100.

Will man Kalkerde und Eisenoxydul als isomorph betrachten, und auch das Mangan in die Formel aufnehmen, so ist sie:



**XII. Ueber die Verbindung des Schwefelsäurehydrats mit Stickstoffoxyd;
von Adolph Rose.**

In neueren Zeiten kommt oft eine Schwefelsäure im Handel vor, die mehr oder weniger mit einer der Oxydationsstufen des Stickstoffs verunreinigt ist, und die, mit einer Auflösung von Eisenvitriol versetzt, theils eine dunkelrothe, theils eine tief braunschwarze Färbung giebt. Man betrachtet sie gewöhnlich als mit Salpetersäure verunreinigt, die theils durch Zersetzung der sich häufig oder fast immer in den Bleikammern in gröfserer oder geringerer Menge bildenden weissen Krystalle, theils durch Oxydation der salpetrichen Säure in den Kammern entstehen soll. Jene Krystalle bestehen nämlich, nach Gautier de Claubry und Henry, aus Schwefelsäure, salpetrichter Säure und Wasser, und sollen beim Auflösen im Wasser in Schwefelsäure, Salpetersäure und entweichendes Stickstoffoxyd zerlegt werden.

Dieser, wenn gleich geringer, Gehalt an Salpetersäure in der käuflichen englischen Schwefelsäure ist namentlich sehr nachtheilig bei der Bereitung der Salzsäure, indem man bei Anwendung einer solchen Schwefelsäure stets eine chlorhaltige Salzsäure erhält.

Um die Schwefelsäure von der Salpetersäure und dem schwefelsauren Bleioxyd zu reinigen, unterwirft man sie gewöhnlich der Destillation. Bei der Destillation einer mit schwefelsaurem Eisenoxydul eine starke Färbung gebenden Schwefelsäure wechselte ich, so wie einige Unzen übergegangen waren, die Vorlage, indem, wie fast alle Lehrbücher ¹⁾ angeben, in dieser das Wasser und

1) Geiger's Pharmacie, neueste Ausgabe, S. 273. — Mitscherlich's Chemie, S. 480.

die Salpetersäure enthalten seyn soll. Zu meinem Erstaunen fand ich aber sowohl diese wie das folgende Destillat frei von jeder Spur von Salpetersäure oder von einer andern Oxydationsstufe des Stickstoffs, dagegen den Rückstand in der Retorte bedeutend mehr mit einer derselben verunreinigt, eine Thatsache, auf die, wie ich später fand, Barruel ¹⁾ schon aufmerksam gemacht und die Wackenroder ²⁾ bestätigt hat. Bei einer andern Destillation, wobei ich 4 Pfund derselben Säure anwandte, bekam ich dasselbe Resultat, indem ich etwas über 1½ Pfund ganz reine Säure überdestillirte.

Ich versetzte darauf 4 Pfund reine Schwefelsäure mit 4 Unzen Salpetersäure von 1,4 spec. Gew., und unterwarf sie der Destillation, wobei ich nur die Vorsicht brauchte, dafs ich sehr häufig die Vorlagen wechselte. Die ersten drei Unzen des Destillats waren sehr wäfsrig, und enthielten viel Salpetersäure und wenig Schwefelsäure, die darauf folgenden zwei und drei Unzen bestanden fast nur aus Schwefelsäure, die wenig Salpetersäure enthielt, die dann übergelenden zwei Unzen enthielten nur noch eine Spur von Salpetersäure, worauf ein Pfund und einige Unzen Schwefelsäure überdestillirte, die vollkommen rein war. Dann ging wieder eine Säure über, die Spuren von einer der Oxydationsstufen des Stickstoffs enthielt, worauf die Destillation unterbrochen wurde.

Der Rückstand in der Retorte war gelblich gefärbt, entwickelte, mit Wasser gemischt, Stickstoffoxyd, das sich bei Berührung mit atmosphärischer Luft in salpetriche Säure verwandelte. Um dies deutlicher zu sehen, wurde etwas der Säure unter einen mit destillirtem Wasser gefüllten Cylinder gebracht, der sich dann mit

1) Centralblatt, 1836, S. 314.

2) Annalen der Pharmacie, Bd. XVIII S. 153.

einem farblosen Gase füllte, das durch Hinzufügung von Luft roth wurde, also Stickstoffoxyd war. Der Rückstand verhielt sich überhaupt gegen Reagentien ganz so wie die Auflösung des wasserfreien schwefelsauren Stickstoffoxyds von H. Rose ¹⁾ in Schwefelsäure, weshalb ich auf die Vermuthung kam, dafs er vielleicht eine ähnliche Verbindung sey, eine Ansicht, die durch spätere Versuche vollkommen bestätigt zu seyn scheint.

Um sicher zu seyn, dafs in dem Rückstand von der Destillation Stickstoffoxyd, und nicht, wie es auch hätte seyn können, salpetrichte Säure und etwas Salpetersäure enthalten ist, verdünnte ich eine halbe Unze desselben so lange mit Wasser, als noch ein Entweichen von Stickstoffoxyd stattfand, theilte darauf die Flüssigkeit in zwei gleiche Theile, setzte zu der einen Hälfte einen Tropfen Salpetersäure, und kochte beide Theile gleich lange, ungefähr einige Augenblicke. Der mit Salpetersäure versetzte Theil, mit Eisenvitriollösung und reiner Schwefelsäure versetzt, zeigte eine sehr starke dunkle Färbung; der andere Theil dagegen, auf dieselbe Weise behandelt, zeigte sie durchaus nicht. Wäre in dem Rückstand salpetrichte Säure enthalten gewesen, so hätte sich durch Verdünnung mit Wasser Salpetersäure bilden müssen, und ich hätte in der gekochten Flüssigkeit eine Reaction auf Salpetersäure erhalten müssen. Auf diese Weise habe ich später immer geprüft, und sie für die beste befunden, um zu untersuchen, ob Stickstoffoxyd oder salpetrichte Säure in der Schwefelsäure mit derselben verbunden ist.

Schwefelsaures Eisenoxydul ist ein ganz vorzügliches Reagenz für die geringsten Spuren von Stickstoffoxyd, salpetrichte Säure und Salpetersäure, doch ist es durchaus nothwendig, stets eine bedeutende Menge reiner Schwefelsäure hinzuzusetzen, indem sonst leicht kleine Spuren übersehen werden können.

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXVII S. 605.

Stickstoffoxyd und salpetrichte Säure kann man sehr gut in der concentrirten Schwefelsäure von der Salpetersäure durch Hinzufügung einer verdünnten Auflösung von saurem chromsauren Kali unterscheiden, denn beide reduciren die Chromsäure zu Chromoxyd, während sie selbst sich in Salpetersäure verwandeln. Die Flüssigkeit wird dadurch grün gefärbt, nur ist es nothwendig, die verdünnte Auflösung des sauren chromsauren Kalis tropfenweis hinzuzusetzen, indem sonst die grüne Farbe durch den Ueberschufs des hinzugefügten Reagenz verdeckt werden kann. Salpetersäure kann natürlich nicht reducirend auf die Chromsäure des sauren chromsauren Kalis wirken. Eine Auflösung von übermangansauerm Kali kann man nicht anwenden, da diese durch starke Säuren verändert wird; ganz vorzüglich ist sie aber als Reagenz, wenn man die Schwefelsäure vorher ungefähr mit 6 Theilen Wasser verdünnt hat. Mischt man Schwefelsäure mit reiner destillirter Salpetersäure, verdünnt sie mit 6 Th. Wasser, und fügt, nachdem sie vollständig erkaltet ist, einige Tropfen von einer Auflösung von übermangansauerm Kali hinzu, so wird diese durchaus nicht entfärbt. Verdünne ich den Rückstand von der Destillation, der, wie ich es wahrscheinlich gemacht habe, aus einer Auflösung von schwefelsauerm Stickstoffoxyd in Schwefelsäure besteht, mit 6 Th. Wasser, so wird die Auflösung von übermangansauerm Kali dadurch entfärbt. Erhitze ich die verdünnte Flüssigkeit nur einen Augenblick, so dafs mir in derselben schwefelsaure Eisenoxydauflösung mit Schwefelsäure noch Stickstoffoxyd anzeigt, so entfärbt sie auch noch die Auflösung des übermangansaueren Kalis. Erhitze ich länger, so giebt schwefelsaure Eisenoxydauflösung mit Schwefelsäure in ihr keine Färbung mehr, und ein Tropfen einer Auflösung von übermangansauerm Kali wird nicht mehr entfärbt.

Wackenroder ¹⁾ schlug vor, zu der concentrir-

1) Annalen der Pharmacie, Bd. XVIII S. 154.

ten oder verdünnten Schwefelsäure eine Auflösung von schwefelsaurem Manganoxyd zu setzen, das bei Gegenwart von Salpetersäure nicht, bei der von Stickstoffoxyd und salpetrichter Säure sogleich entfärbt wird, doch ist die Auflösung des übermangansauren Kalis viel empfindlicher.

Ein Theil des Rückstands von der Destillation der Schwefelsäure mit Salpetersäure wurde in einer kleinen Retorte über der Spirituslampe destillirt, mit der Vorsicht, daß das übergehende Destillat häufig abgenommen und geprüft wurde. Zuerst destillirte eine Schwefelsäure über, die sehr wenig Stickstoffoxyd enthielt, doch vermehrte sich der Gehalt desselben bei den folgenden Destillaten immer mehr und mehr, und das letzte Destillat war eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Stickstoffoxyd in Schwefelsäure, die sich ganz so gegen Reagentien verhielt wie die später zu erwähnende Auflösung des schwefelsauren Stickstoffoxyds in Schwefelsäure. In der Retorte blieb nur eine Spur schwefelsaures Bleioxyd zurück. Das letzte Destillat war weiß, wurde beim Erhitzen gelb, und beim Verdünnen mit Wasser grün, blau und endlich farblos unter Entwicklung von vielem Stickstoffoxyd.

Ich versuchte darauf eine Verbindung von Stickstoffoxyd mit wasserhaltiger Schwefelsäure direct darzustellen. Leitete ich über Chlorcalcium getrocknetes Stickstoffoxyd in englische destillirte Schwefelsäure, die in ein großes Gefäß gethan war, aber so, daß der Zutritt der Luft verhindert war, so fand, wenn die Entwicklung nicht zu stürmisch geschah, eine rasche Absorption statt, und es konnte keine entweichende Gasart bemerkt werden; nur wenn die Entwicklung zu stürmisch geschah, entwich Stickstoffoxyd. Es bildete sich gleich an den Wänden des Gefäßes ein krystallinischer Anflug, der aber wieder verschwand, wenn das Glas geschüttelt wurde, wobei er von der Säure aufgelöst ward. Beim längeren

Hineinleiten wurde die Flüssigkeit lilla, dann schwach blau, und zuletzt schön dunkelblau, ohne dafs eine Erhöhung der Temperatur bemerkt werden konnte. Die Flüssigkeit wurde immer dicker, und floss beim Schütteln des Gefäfses wie ein dicker Syrup an den Wänden desselben herunter; beim Schütteln wurde sie in eine weisse schaumige Masse verwandelt, die aber beim Stehenlassen wieder in den blauen Syrup zerfloß. Durch fortgesetztes Hineinleiten von Stickstoffoxyd wurde sie endlich in eine feste, weisse, krystallinische Masse verwandelt, die bei gelinder Hitze ohne Zersetzung schmolz, und beim Erkalten wieder erstarrte.

Leitete ich nicht über Chlorcalcium getrocknetes Stickstoffoxyd in englische Schwefelsäure, so fand freilich eine kleine Erwärmung statt, doch schienen sich dann die Krystalle schneller zu bilden, so dafs es scheint, dafs ein wenig Wasserdampf die Bildung derselben begünstigt.

Wurde diese krystallinische Salzmasse in einem trocknen Glase nach und nach mit Wasser versetzt, so entwickelte sich Stickstoffoxyd, und es bildete sich, je nach der Wassermenge, eine grüne, blaue und endlich farblose Flüssigkeit. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die krystallinische Salzmasse unzersetzt auf, und unterwirft man die Auflösung der Destillation, so geht zuerst die überschüssige Schwefelsäure mit etwas schwefelsaurem Stickstoffoxyd verunreinigt über, und darauf destillirt die concentrirte Auflösung des schwefelsauren Stickstoffoxyds in Schwefelsäure über, die unzersetzt mehrmals destillirt werden kann. Diese Auflösung sowohl wie die krystallinische Salzmasse wurde auf Salpetersäure und salpetrichte Säure auf die vorhin beschriebene Weise untersucht, es konnte aber keine Spur derselben entdeckt werden. Zum Gegenversuch wurde natürlich hier auch, wie später immer, die Hälfte der verdünnten Auflösung mit einem Tropfen Salpetersäure versetzt, und beide Theile gleich lange gekocht. In dem mit Salpe-

tersäure versetzten Theil erhielt ich natürlich durch Schwefelsäure und Eisenvitriollösung eine tief braunschwarze Färbung, im andern Theil durchaus nicht.

Das schwefelsaure Stickstoffoxyd wird durch Wasser freilich eben so schnell zersetzt wie die Auflösung desselben in Schwefelsäure, doch scheint in der Kälte die Zersetzung nicht vollständig zu geschehen; nimmt man aber viel Wasser zur Verdünnung und kocht länger, so entweicht endlich jede Spur von Stickstoffoxyd. So lange in der Auflösung aber noch durch Schwefelsäure und Eisenvitriollösung eine der Oxydationsstufen des Stickstoffs nachgewiesen wird, wird auch noch eine Auflösung von übermangansaurem Kali durch dieselbe entfärbt.

Die von H. R o s e dargestellte Verbindung von Stickstoffoxyd mit wasserfreier Schwefelsäure verhält sich nach meinen damit angestellten Versuchen eben so. Beim Verdünnen mit Wasser findet unter Entwicklung von Stickstoffoxyd dasselbe Farbenspiel statt, und wird die verdünnte Auflösung einige Augenblicke gekocht, so entweicht alles Stickstoffoxyd, und in der gekochten Flüssigkeit zeigt Eisenvitriollösung mit Schwefelsäure keine Salpetersäure an. Auch hier wird das schwefelsaure Stickstoffoxyd vollständiger bei Gegenwart von englischer Schwefelsäure zersetzt. Wurde die krystallinische Masse mit vielem Wasser verdünnt, und ohne Schwefelsäure nur einen Augenblick erhitzt, so wurde sie freilich durch Eisenvitriollösung und Schwefelsäure noch gefärbt, dann entfärbte aber die erkaltete Flüssigkeit auch noch eine verdünnte Auflösung von übermangansaurem Kali; so wie diese nach längerem Kochen von der erkalteten Flüssigkeit nicht mehr entfärbt wurde, wurde auch durch Eisenvitriollösung und Schwefelsäure keine Reaction mehr erhalten.

Da diese Krystalle sich ganz so verhielten, wie die, die bei der Bildung der englischen Schwefelsäure sich

erzeugen, so wie die, die durch Hineinleiten von salpetrichter Säure in Schwefelsäurehydrat entstehen, und die, wie schon erwähnt, nicht aus Stickstoffoxyd, Schwefelsäure und Wasser, sondern aus salpetrichter Säure, Schwefelsäure und Wasser bestehen sollen, so stellte ich diese dar.

Zu diesem Zwecke leitete ich in eine geräumige Flasche, die eine Unze destillirte englische Schwefelsäure enthielt, und luftdicht mit einer pneumatischen Wanne verbunden war, salpetrichte Säure hinein, die ich durch Kochen von 1 Th. Stärke mit 10 Th. Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. (nach Liebig's Methode) erhielt. Die Luft in der Flasche wurde gleich dunkelroth gefärbt, und die fortgehende Gasart wurde aufgefangen, bestand aber grösstentheils aus Kohlensäure, die sich gleichzeitig mit der salpetrichten Säure durch Einwirkung der Salpetersäure auf Stärke erzeugt hatte. Da meine Erwartung, dafs sich Sauerstoff entwickeln würde, nicht in Erfüllung ging, so stellte ich nach einer halben Stunde das Durchleiten ein. Es hatte sich eine gelblichgrüne Flüssigkeit gebildet. Wurde ein Theil derselben mit vielem Wasser verdünnt, so entwickelte sich viel Stickstoffoxyd; die verdünnte Flüssigkeit, theils mit Schwefelsäure versetzt, theils ohne dieselbe, wurde sehr lange gekocht, wobei das verdunstete Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt wurde, aber dessen ungeachtet erhielt ich stets durch Hinzufügung von reiner Schwefelsäure und Eisenvitriol-lösung eine starke braune Färbung, während die Auflösung von übermangansauerm Kali durchaus nicht mehr entfärbt wurde.

Die fest verschlossene Flüssigkeit erstarrte nach einigen Stunden beim Schütteln, und schied sich darauf in eine weisse krystallinische Masse und in eine darüberstehende gelbliche Flüssigkeit, die durch einen Glastrichter mit Glasstab von der krystallinischen Masse getrennt wurde; die krystallinische Masse wurde über Schwefelsäure auf einem Thonstein getrocknet. Die abfiltrirte

Flüssigkeit enthielt viel schwefelsaures Stickstoffoxyd in Schwefelsäure und Salpetersäure gelöst; wurde sie mit vielem Wasser verdünnt, und noch so lange gekocht, das verdunstete Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt, so erhielt ich durch Eisenvitriollösung und Schwefelsäure eine starke tiefbraune Färbung, während eine verdünnte Auflösung von übermangansaurem Kali nicht entfärbt wurde. Die krystallinische getrocknete Masse gab beim Verdünnen mit Wasser unter Entwicklung von Stickstoffoxyd die oft erwähnten Farbenveränderungen, verhielt sich wie das schwefelsaure Stickstoffoxyd, nur wurden in der gekochten verdünnten wässrigen Auflösung stets Spuren von Salpetersäure aufgefunden; doch rührte diese kleine Spur wohl nur von anhängender Mutterlauge her, von der es nicht zu trennen ist. Es scheint die salpetrische Säure beim Durchleiten durch Schwefelsäure in Stickstoffoxyd und Salpetersäure zersetzt worden zu seyn, ersteres hat sich mit der Schwefelsäure verbunden, während die gebildete Salpetersäure in großer Menge in der Mutterlauge vorhanden war. Es geht hieraus wohl hervor, daß die auf diese Weise gebildeten Krystalle entweder durch Salpetersäure oder durch salpetersaures Stickstoffoxyd verunreinigt sind.

Ich stellte nun noch diese Krystalle dadurch dar, daß ich schweflichte Säure und Stickstoffoxyd in einen mit atmosphärischer Luft gefüllten großen Kolben leitete, in den ich durch eine Glasröhre etwas Wasser hineinspritzen, auch Luft hineinblasen konnte. Bei Gegenwart von etwas Wasser und einem Ueberschuß von Stickstoffoxyd bildeten sich sogleich die Krystalle, und bedeckten theils die inneren Wände des Kolbens, theils zeigten sie sich in der Mitte desselben in krystallinischen Flittern, ganz dem Schnee ähnlich. Wurden sie mit Wasser zersetzt, so entwickelte sich reichlich Stickstoffoxyd; wurde diese Auflösung aber mit Schwefelsäure und Wasser gekocht, und dann mit Eisenvitriollösung und

reiner Schwefelsäure versetzt, so zeigte sich keine Reaction auf Salpetersäure; diese hätte aber nothwendigerweise stattfinden müssen, bestände diese krystallinische Masse aus salpetrichter Säure, Schwefelsäure und Wasser. Auch hier theilte ich die Auflösung in zwei Theile, und versetzte den einen Theil mit einer Spur Salpetersäure, kochte den mit Salpetersäure versetzten Theil sogar etwas länger, wo ich dann eine deutliche Reaction auf Salpetersäure in dem mit ihr versetzten Theil bekam, während der andere Theil durchaus keine zeigte. Auch hier habe ich nicht unterlassen, die verdünnten gekochten Auflösungen nach dem Erkalten mit einer Auflösung von übermangansauerm Kali zu versetzen, und mich so unzweideutig überzeugt, dafs keine Salpetersäure durch Verdünnung mit Wasser gebildet war, diese Krystalle also auch nicht aus salpetrichter Säure und Schwefelsäure, sondern aus einer Verbindung von Schwefelsäure mit Stickstoffoxyd und Wasser bestehen.

Bläst man aber, nachdem die Operation beendigt und der Kolben noch mit Stickstoffoxyd erfüllt ist, so lange atmosphärische Luft hinein, bis der Kolben wieder farblos ist, so erhält man freilich in der Auflösung nach dem Kochen eine kleine Reaction auf Salpetersäure, die aber gewifs wohl nur davon herrührt, dafs das im Kolben befindliche Wasser die gebildete salpetrichte Säure auflöst. Es wurde hierbei auf die frühere Weise geprüft.

Diese Krystalle sind es auch, die sich in den Bleikammern bei Bereitung der englischen Schwefelsäure bilden, und sie werden sich immer bilden, wenn ein Ueberschufs von Stickstoffoxyd gegen atmosphärische Luft und schweflichte Säure sich in denselben befindet, indem ein Theil des Stickstoffoxyds sich dann nur in salpetrichte Säure verwandelt, diese die schweflichte Säure zu Schwefelsäure oxydirt, die sich dann gleich mit dem Stickstoffoxyd verbindet; ja sie werden sich auch beim Ueberschufs von salpetrichter Säure und atmosphärischer Luft

bilden, indem die gebildete Schwefelsäure die salpetriche Säure in Stickstoffoxyd, womit sie sich verbindet, und in Salpetersäure zerlegt. Es ist deshalb nothwendig, will man die Erzeugung dieser Krystalle bei der Bereitung der Schwefelsäure vermeiden, darauf zu sehen, daß stets schweflichte Säure in gehöriger Menge in der Kammer vorhanden ist.

Die quantitative Analyse dieser Krystalle, so wie der, die durch Hineinleiten von Stickstoffoxyd in Schwefelsäure entstehen, und die mit einigen Schwierigkeiten verbunden ist, behalte ich mir vor, in einer späteren Abhandlung mitzutheilen.

Die Auflösung des schwefelsauren Stickstoffoxyds in Schwefelsäure verhält sich so analog der rothen rauchenden Salpetersäure, daß es wohl nicht unwahrscheinlich ist, daß letztere besser als eine Auflösung von salpetersaurem Stickstoffoxyd in Salpetersäure zu betrachten ist, wofür auch wohl die Thatsache von Gay-Lussac spricht, daß durch Vermischen der rothen rauchenden Salpetersäure mit rauchender Schwefelsäure Krystalle entstehen, die wohl unstreitig schwefelsaures Stickstoffoxyd sind. Destillirt man die Auflösung des schwefelsauren Stickstoffoxyds in Schwefelsäure, so geht, wie erwähnt, zuerst die überschüssige Schwefelsäure über, und dann diese concentrirte Auflösung, die ohne Zersetzung mehrmals destillirt werden kann. Erhitzt wird diese concentrirte Auflösung gelb; wird sie mit Wasser verdünnt, so wird sie unter Entwicklung von Stickstoffoxyd, je nach der Wassermenge, wie die rauchende Salpetersäure, in eine grüne, blaue und farblose Flüssigkeit verändert. Sie, so wie die rothe rauchende Salpetersäure, können durch bloße Verdünnung mit Wasser nicht vollständig zerlegt werden; denn die verdünnten Auflösungen beider, noch so lange aufbewahrt, entfärben die Auflösung des übermangansauren Kalis. Durch's Erhitzen wird aber aus beiden Verdünnungen das Stickstoffoxyd ausgetrieben, nur bei der

der rauchenden Salpetersäure schneller. Sie, so wie die rothe rauchende Salpetersäure können durch bloßes Hineinleiten von Stickstoffoxyd in Schwefelsäure oder Salpetersäure dargestellt werden.

Berzelius ¹⁾ hält es für eben so wahrscheinlich, die rauchende Salpetersäure als eine Auflösung einer Verbindung von Stickstoffoxyd mit Salpetersäure, als einer von salpetrichter Säure mit Salpetersäure in überschüssiger Salpetersäure zu betrachten, und erhält erstere Ansicht dadurch, daß bei der Schwefelsäure eine ähnliche Verbindung existirt, wohl gröfsere Wahrscheinlichkeit.

Es schien mir nun noch interessant zu untersuchen, wie es kommt, daß jetzt oft die Schwefelsäure mit schwefelsaurem Stickstoffoxyd verunreinigt ist; denn eine Verunreinigung mit Salpetersäure findet sich wohl nur selten. Ich verdünnte reine englische Schwefelsäure so lange mit Wasser, bis sie ein spec. Gew. von 1,2 hatte (von welcher Concentration sie gewöhnlich aus den Bleikammern abgelassen wird), und versetzte einen Theil derselben mit schwefelsaurem Stickstoffoxyd, einen Theil mit einer Auflösung desselben in Schwefelsäure, einen Theil mit reiner Salpetersäure und einen Theil mit rauchender Salpetersäure. Darauf erhitzte ich jeden Theil besonders in einer Retorte so lange, bis Schwefelsäure überdestillirte, wobei ich immer im Rückstand reine Schwefelsäure behielt, jedoch mußte ich, namentlich beim Zusatz von Salpetersäure, so lange erhitzen, daß die zurückbleibende Schwefelsäure ein spec. Gew. von 1,84 hatte. Selbst wenn man concentrirte Schwefelsäure mit Salpetersäure mengt, und das Gemisch bei sehr gelinder Hitze erhitzt, erhält man im Rückstand fast reine Schwefelsäure. Mengt man die concentrirten reinen Säuren mit einander, so daß keine Erwärmung stattfindet, und läßt das Gemenge mehrere Wochen stehen, so scheint auch keine Zersetzung stattzufinden; mengt man gröfsere

1) Berzelius's Lehrbuch der Chemic, II. Th. S. 40.

Quantitäten schnell, so bildet sich eine Spur schwefelsaures Stickstoffoxyd, was wohl von der Erwärmung herührt. Erhitzt man das Gemenge aber schnell in einer Retorte, so erfolgt eine Zersetzung, der Hals der Retorte füllt sich mit rothen Dämpfen, und es destillirt zuerst eine salpetersäurehaltige, dann eine reine Schwefelsäure über, und im Rückstand bleibt Schwefelsäure, die schwefelsaures Stickstoffoxyd aufgelöst enthält. Ist die Schwefelsäure durch organische Substanzen gefärbt, und entfärbt man sie so, dafs man sie erhitzt und tropfenweise Salpetersäure hinzufügt, so wird sie durch schwefelsaures Stickstoffoxyd verunreinigt.

Hiernach müfste die Schwefelsäure frei von jeder Oxydationsstufe des Stickstoffs im Handel vorkommen, wenn sie ein spec. Gew. von 1,84 hat, von welcher Stärke sie jedoch selten vorkommt, und nur mit schwefelsaurem Stickstoffoxyd verunreinigt seyn, wenn sie durch Salpetersäure entfärbt ist. In neueren Zeiten wird die Schwefelsäure in Blasen aus Platin concentrirt, die so eingerichtet sind, dafs fortwährend verdünnte Schwefelsäure zu der concentrirteren fließt, und dieß ist vielleicht Ursache, dafs sich dann schwefelsaures Stickstoffoxyd bildet, das dann nicht mehr abdestillirt.

Barruel ¹⁾ hat vorgeschlagen, die unreine Schwefelsäure über Schwefel bei 200° C. zu digeriren, um die Säuren des Stickstoffs zu zerstören, und dann zu destilliren. Destillirt man aber die Säure, so ist dieß überflüssig, denn selbst wenn die Schwefelsäure Salpetersäure enthalten sollte, erhält man durch Destillation eine reine Säure, die man selbst, wie ich erwähnt habe, noch erhält, wenn 1 Pfund Schwefelsäure mit 1 Unze Salpetersäure versetzt wird, eine Verunreinigung, die wohl nie im Handel vorkommt; nur ist es nothwendig die Vorlage öfters zu wechseln. Enthält die Schwefelsäure schwe-

1) Centralblatt, 1836, S. 315.

felsaures Stickstoffoxyd, so destillirt gleich eine reine Säure über.

Um sich eine reine Schwefelsäure zur Bereitung der Salzsäure zu verschaffen, braucht man nur dieselbe, gleich, ob sie schwefelsaures Stickstoffoxyd oder Salpetersäure enthält, mit zwei Theilen Wasser zu vermischen, und sie dann so lange in einer Retorte zu erhitzen, bis Dämpfe von Schwefelsäure übergehen, wobei man zugleich den Vortheil hat, dafs die Säure ein spec. Gew. von 1,85 hat.

Bei der Destillation der Schwefelsäure sind viele Vorsichtsmaafsregeln vorgeschlagen, um das stofsweise Kochen der Säure und das dadurch bedingte Zersprengen des Retortenhalses zu vermeiden, doch sind bei vorsichtiger gleichmäfsiger Feuerung die meisten, selbst der Platindraht, überflüssig, und ich habe zuletzt immer ohne diesen, selbst auf freiem Feuer, die Schwefelsäure destillirt, ohne je eine verunglückte Destillation erlitten zu haben. Durchaus nothwendig ist es aber, dafs der Hals der Retorte nicht zu lang und so weit als möglich ist, und dafs die Vorlage nicht unmittelbar auf dem Retortenhalse liegt, sondern durch einen Platindraht von demselben getrennt ist, und dafs man ein gleichförmiges Feuer unterhält, was durch Feuern mit Kohlen am besten zu erreichen ist. Man füllt die Retorte zu zwei Drittel mit Schwefelsäure, legt sie mit den gewöhnlichen Vorsichtsmaafsregeln in die Sandkapelle, und feuert zuerst stark, bis von der Säure starke Nebel aufsteigen; dann mildert man das Feuer, wobei die Säure in ein gelindes Kochen kommt, und unterhält nun gleichmäfsig das Feuer, wobei nur zu beobachten ist, dafs die Säure nicht aus dem Kochen kommt. Sollte dieß aber geschehen, so braucht man freilich nicht die Destillation zu unterbrechen, mufs aber das Feuer sehr vorsichtig verstärken, damit die Säure nicht plötzlich in ein zu stürmisches Kochen geräth.

XIII. Neue Methode, die Beryllerde von der Thonerde zu trennen;
von C. G. Gmelin in Tübingen.

Zur Trennung der Beryllerde von der Thonerde hatte ich folgende von der gewöhnlichen wenig abweichende Methode versucht. Der geschlammte Beryll wurde mit kohlensaurem Kali geglüht, die Masse in Salzsäure gelöst, die Kieselsäure durch Abdampfen u. s. f. entfernt, und die von derselben abfiltrirte Flüssigkeit durch kautistisches Ammoniak niedergeschlagen. Sonst pflegt man diesen aus Thonerde, Beryllerde und etwas Eisenoxyd bestehenden Niederschlag mit wässrigem kohlensaurem Ammoniak zu digeriren, um die Beryllerde aufzulösen und sie nachher durch Kochen der Auflösung als kohlensaure Beryllerde auszuscheiden. Ich wünschte aber vor Allem das Eisenoxyd zu entfernen, und kochte zu diesem Ende das Gemenge von Thonerde-, Beryllerde- und Eisenoxydhydrat mit verdünnter kaustischer Kalilauge, in der Erwartung, die Thonerde und Beryllerde würden sich auflösen, das Eisenoxyd dagegen unaufgelöst bleiben. Aber die in der Kalilauge unauflösliche Masse hatte gar nicht das Ansehen von Eisenoxyd, sondern sah aus wie eine durch wenig Eisenoxyd gelb gefärbte Erde, ungeachtet ein großer Ueberschuß von Kali angewandt, und die Flüssigkeit lange im Sieden erhalten worden war. Indessen wurde die alkalische Flüssigkeit ganz so behandelt, wie wenn sie beide Erden, Thonerde und Beryllerde, gelöst enthielte; sie wurde zuerst mit Salzsäure, hierauf mit kohlensaurem Ammoniak übersättigt welches einen sehr bedeutenden weissen Niederschlag hervorbrachte, der mit einem großen Ueberschuß von kohlensaurem Ammoniak längere Zeit digerirt wurde. Als

jedoch die von der unaufgelösten Erde abfiltrirte Flüssigkeit so lange im Sieden erhalten wurde, bis das kohlensaure Ammoniak verflüchtigt war, hatte sich keine Spur von Beryllerde ausgeschieden.

Schon hieraus ergab sich daher, dafs die Kalilauge, mit welcher das Gemenge von Thonerde, Beryllerde und Eisenoxyd erhitzt wurde, keine Beryllerde aufgelöst hatte, und dafs diese mithin in der ungelöst gebliebenen Substanz zu suchen war. In der That, als man diese in Salzsäure auflöste und die Auflösung mit überschüssigem kohlensaurem Ammoniak digerirte, schied sich beim Kochen der abfiltrirten Flüssigkeit eine grofse Menge von kohlensaurer Beryllerde aus. — Dieses Ergebnifs veranlafste mich, das Verhalten der Beryllerde zu alkalischen Flüssigkeiten genauer zu prüfen, und darauf eine Methode zu gründen, die Beryllerde von der Thonerde, mit welcher sie gewöhnlich verbunden vorkommt, zu trennen.

Reine salzsaure Beryllerde löst sich in einem Ueberschufs von *kalter* kaustischer Kalilauge vollkommen auf; wird aber die Flüssigkeit erhitzt (es ist nicht einmal nothwendig sie bis zum Sieden zu erhitzen), so scheidet sich die Beryllerde, wenn die Flüssigkeit hinreichend mit Wasser verdünnt ist, so vollständig aus, dafs wenn die abfiltrirte Flüssigkeit zuerst mit Salzsäure, hierauf mit Ammoniak übersättigt wird, keine Spur des Niederschlags entsteht. Die aus ihrer Auflösung in Kalilauge ausgeschiedene Beryllerde hat ihre Auflöslichkeit in kalter Kalilauge gänzlich verloren. Wird dagegen Beryllerde aus ihren Auflösungen in Säuren durch kaustisches Ammoniak niedergeschlagen, hierauf mit kochendem Wasser wiederholt ausgewaschen, oder mit Wasser, unter Zusatz von kaustischem Ammoniak, längere Zeit gekocht, so wird sie dadurch ihrer Fähigkeit, in kalter kaustischer Kalilauge sich aufzulösen, nicht verlustig, vielmehr löst

sie

sie sich darin mit größter Leichtigkeit auf. Die Beryllerde geht, wenn sie durch Kochen ihrer Auflösung in Kali niedergeschlagen wird, keine Verbindung mit dem Kali ein; denn wenn man die gut ausgewaschene Erde in Salzsäure auflöst, die Auflösung durch kaustisches Ammoniak niederschlägt, die abfiltrirte Flüssigkeit abdampft und den Rückstand glüht, so bleibt keine Spur einer feuerbeständigen Substanz zurück.

Wenn man die Beryllerde in einem Ueberschuß einer *sehr concentrirten* Kalilauge auflöst, so trübt sich die Auflösung beim Kochen nicht; wird sie aber mit einer gewissen Wassermenge gemischt, so trübt sie sich beim Kochen schwach; filtrirt man die Flüssigkeit und setzt mehr Wasser zu, so erfolgt stärkere Trübung beim Kochen, bis endlich alle Beryllerde ausgeschieden ist, und bei fortgesetztem Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser keine weitere Trübung der Flüssigkeit beim Kochen mehr erfolgt.

Kohlensaures Ammoniak, welches das aus seiner Verbindung mit Säuren durch kaustisches Ammoniak niedergeschlagene Beryllerdehydrat leicht auflöst, und dessen man sich gewöhnlich zur Trennung der Beryllerde von der Thonerde bedient, löst von der aus der Auflösung in Kalilauge durch Kochen ausgeschiedenen Beryllerde so gut wie gar nichts auf, auch wenn eine große Menge einer concentrirten Lösung desselben lange und wiederholt mit der Erde digerirt wird; eben so ist sie in kohlensaurem Kali, womit sie digerirt wird, in diesem Zustand ganz unlöslich. In Säuren dagegen löst sich eine solche, in kaustischem Kali und in kohlensaurem Kali und Ammoniak unlösliche Beryllerde mit größter Leichtigkeit auf, und wenn sie aus dieser Auflösung durch Ammoniak ausgeschieden wird, so ist sie jetzt sowohl in kaltem kaustischem Kali als in kohlensaurem Kali und Ammoniak wieder auflöslich.

Wird salzsaure Beryllerde mit einer kalten wässri-

gen Lösung von einfach-kohlensaurem Kali versetzt, so löst sich der Niederschlag in einem Ueberschuß des kohlensauren Kalis wieder vollkommen auf. Wird die concentrirte Auflösung gekocht, so scheidet sich nur wenig Beryllerde aus; sie scheidet sich aber in bedeutender Menge aus, wenn die Flüssigkeit mit vielem Wasser verdünnt und dann gekocht wird. Doch ist, auch wenn man eine sehr grofse Wassermenge zugesetzt hatte, die Ausscheidung nicht ganz vollständig, indem aus der abfiltrirten und mit Salzsäure gesättigten Flüssigkeit durch kaustisches Ammoniak noch Spuren von Erde niedergeschlagen werden.

Die aus ihrer Auflösung in kohlensaurem Kali durch Kochen ausgeschiedene Beryllerde ist schwer auszuwaschen; sie verschleimt das Papier und das Abwaschwasser läuft äußerst langsam ab. Vollkommen ausgewaschen entwickelt sie mit Salzsäure nicht die geringste Spur von Gas, woraus sich ergibt, dafs sie weder kohlensaure Beryllerde ist, noch kohlensaures Kali in chemischer Verbindung enthält. Wird ihre Auflösung in Salzsäure durch Ammoniak niedergeschlagen und die abfiltrirte Flüssigkeit abgedampft, so verflüchtigt sich der Rückstand beim Erhitzen vollkommen. *In wäfsrigem kaustischem Kali löst sich die aus kohlensaurem Kali durch Kochen ausgeschiedene Beryllerde in der Kälte vollkommen auf,* und aus der mit Wasser verdünnten Auflösung wird die Beryllerde beim Kochen ebenfalls vollständig ausgeschieden. Die Beryllerde scheidet sich mithin beim Kochen ihrer Auflösung in kaustischem Kali in einer anderen Modification aus, als beim Kochen ihrer Auflösung in kohlensaurem Kali; im ersteren Fall ist sie nämlich in kalter kaustischer Kalilauge unauflöslich, im letzteren auflöslich.

Zur Trennung der Beryllerde von der Thonerde bietet sich nun folgende sehr einfache Methode dar.

Die salzsaure Auflösung beider Erden wird mit ei-

ner kalten kaustischen Kalilauge so lange versetzt, bis der anfangs entstandene Niederschlag wieder völlig verschwunden ist, worauf die mit Wasser gehörig verdünnte Flüssigkeit eine Viertelstunde lang im Sieden erhalten wird; die ausgeschiedene Beryllerde wird ausgewaschen, gegläht und gewogen, die Thonerde aber aus ihrer Auflösung in Kali auf die gewöhnliche Weise ausgeschieden. Hat man beide Erden im Zustand von Hydrat, wie sie z. B. aus ihrer Auflösung in Salzsäure durch kaustisches Ammoniak niedergeschlagen werden, so kann man sie zuerst mit einer starken Kalilauge erhitzen, hierauf die Flüssigkeit mit Wasser verdünnen und einige Zeit im Sieden erhalten.

Ist, wie gewöhnlich, den beiden Erden Eisenoxyd beigemischt, so scheint das einfachste Mittel, das Eisenoxyd zu entfernen, auf den ersten Anblick das zu seyn, das Gemenge mit einem Ueberschuß von kalter kaustischer Kalilauge zu behandeln, wodurch die Thonerde und Beryllerde aufgelöst würden, das Eisenoxyd dagegen unaufgelöst zurückbliebe. Wenn man aber auch einen sehr großen Ueberschuß von Kalilauge anwendet, so scheidet sich das Eisenoxyd nicht rein aus, sondern beryllerdehaltig; die Flüssigkeit geht sehr schwer durch das Filter, indem der schleimige Niederschlag die Poren desselben verstopft; sie erscheint zwar vollkommen klar, ist jedoch gelblich gefärbt, und es scheidet sich nach einigen Tagen, auch wenn sie in einem gut verschlossenen Gefäß aufbewahrt wird, noch etwas unreines Eisenoxyd aus derselben aus.

Ich bediente mich daher zur Trennung dieser drei Salzbasen folgender Methode. Die salzsaure Auflösung desselben wird mit kalter kaustischer Kalilauge so lange versetzt, bis das ausgeschiedene Eisenoxyd eine hellbraune Farbe hat, die bei weiterem Zusatz von Kali nicht dunkler wird; hierauf wird die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt und eine Viertelstunde lang

im Sieden erhalten. Die ausgeschiedene eisenhaltige Beryllerde wird auf einem Filter ausgewaschen, geglüht und gewogen, die in der Kalilauge aufgelöste Thonerde aber auf die gewöhnliche Weise ausgeschieden. Die eisenhaltige Beryllerde wird hierauf mit Salzsäure digerirt, in welcher sie sich im geglühten Zustand zwar langsam, aber vollständig auflöst, der Ueberschufs der Säure durch Abdampfen größtentheils entfernt, hierauf die Flüssigkeit mit einer concentrirten Kalilauge gelinde erwärmt, bis das Eisenoxyd mit der ihm eigenthümlichen Farbe und flockig sich ausgeschieden hat, worauf es ausgewaschen, geglüht und gewogen wird. Zieht man sein Gewicht von dem der eisenhaltigen Beryllerde ab, so erhält man das Gewicht der reinen Beryllerde.

Nach dieser Methode wurde der Beryll von *Limoges* in Frankreich, so wie der von *Broddbo* bei *Fahlun* in Schweden einer sorgfältigen Analyse unterworfen, wobei auch das von der Achat-Reibschale abgeriebene Pulver in Rechnung genommen wurde.

Der Beryll von *Limoges* gab in 100 Theilen:

Kieselsäure	67,54
Thonerde	17,63
Beryllerde	13,51
	<hr/> 98,68.

Hieraus scheint sich für diesen Beryll die Formel zu ergeben: $GS_4 + 2AS_2$, welche auch Berzelius für den Beryll aufstellt.

Diese Formel giebt berechnet:

Kieselsäure	67,26
Thonerde	18,72
Beryllerde	14,02
	<hr/> 100,00.

Der Beryll von *Broddbo* ¹⁾ gab in 100 Theilen:

Kieselsäure	69,70
Thonerde	16,83
Beryllerde	13,39
Eisenoxydul	0,22
	<hr/>
	100,14

woraus sich die Formel: $GS_3 + 2AS_3$ ergibt, welche berechnet giebt:

Kieselsäure	69,80
Thonerde	17,26
Beryllerde	12,94
	<hr/>
	100,00.

Es bleibt somit unentschieden, ob die Zusammensetzung des Berylls durch die Formel $AS_4 + 2AS_3$, oder durch die Formel $GS_3 + 2AS_3$ richtiger dargestellt werde, d. h. ob der Beryll 8 oder 9 Partikeln Kieselsäure enthält.

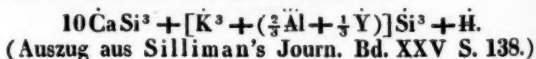
Das bisher nicht beachtete Verhalten der Beryllerde zu heifser, verdünnter kaustischer Kalilauge läßt vermuthen, daß diese Erde bisweilen mit andern Salzbasen verwechselt worden seyn mag. Jedenfalls möchten die Analysen der beryllerdehaltigen Fossilien selbst einer Revision bedürfen, um zu entscheiden, ob die in ihnen als Beryllerde in Anspruch genommene Substanz wirklich alle Eigenschaften der Beryllerde des Berylls besitzt.

1) Berzelius fand in diesem Beryll, welcher in einem Tantalite führenden Granitblock vorkam, Spuren von Tantaloxyd. Das von mir analysirte Stück enthielt kein Tantaloxyd. Bei der Auflösung der Beryllerde in Salzsäure blieb eine sehr kleine Menge einer weißen Substanz ungelöst, die sich wie Kieselsäure verhielt, und keine Spur Tantaloxyd enthielt, wovon ich mich durch Anwendung der von Wöhler angegebenen Reactionen auf Tantaloxyd überzeugte.

XIV. *Der Danburit, eine neue Mineralspecies;
von Charles Upham Shepard.*

Dieses Mineral findet sich in den Spalten, und den, wie es scheint, aus der Zersetzung eines andern Minerals entstandenen, prismatisch gestalteten und oft ganz leeren Höhlungen eines sehr krystallinischen und beim Reiben ungemein stinkenden Feldspaths, der in der Stadt *Danbury* in *Connecticut* vorkommt. Die sehr geringe Menge des Minerals erlaubte nur folgende Untersuchung.

Grundgestalt: schiefes rhombisches Prisma. Spaltbarkeit: parallel mit *P* dunkel angedeutet durch Risse. Starker Glasglanz. Farbe, honiggelb. Strich weifs. Durchsichtig. Härte = 7,5. Spec. Gew. = 2,83. — Vor dem Löthrohr erhitzt, phosphorescirt es, und schmilzt langsam, ohne Aufblähen, zu einem weissen, blasigen, durchscheinenden Glase. Mit Borax schmilzt es unter Aufbrausen zu einer durchscheinenden Perle. Erhitzt im Glasrohr giebt es Feuchtigkeit aus. Im sehr fein gepulverten Zustande wird es, doch erst nach langer Digestion, von Salzsäure aufgenommen. — Zur Zerlegung wurde es, nachdem es erhitzt worden und dabei 8 Proc. verloren hatte, mit dem Doppelten an wasserfreiem kohlensaurem Natron geschmolzen, und dann die Masse in Salzsäure gelöst. Nach Abscheidung der Kieselerde und Fällung der Flüssigkeit durch Ammoniak, ward dieser Niederschlag mit kohlensaurem Ammoniak behandelt. Das dadurch aufgelöste, 0,85 Proc., konnte nur für Yttererde erkannt werden. Das vom kohlen-sauren Ammoniak nicht Gelöste ward in Kalilauge gelöst; es war Thonerde. Aus der zuvor mit Aetzammoniak gefällten Flüssigkeit wurde durch oxalsaures Ammoniak Kalk geschieden, und da sie nun, durch Prüfung mit Ammoniak und phosphorsaurem Natron, sich frei von Talkerde und Lithion erwies, mit Platinchlorid versetzt und dadurch das bekannte Kali-Doppelsalz erhalten. Ob das Mineral neben dem Kali noch Natron enthielt, konnte nicht ermittelt werden, dagegen erwies es sich frei von Fluor-, Bor- und Phosphorsäure. — Als Resultat ergab sich die Zusammensetzung: Kieselerde 56,00, Kalk 28,33, Thonerde 1,70, Yttererde (?) 0,85, Kali (vielleicht auch Natron, nebst Verlust) 5,12, Wasser 8,00. Darnach stellt Hr. Sh. die Formel auf:



XV. *Beiträge zur Kenntniss der Beryllerde;
vom Grafen F. Schaffgotsch.*

Die Beryllerde, obgleich eine Entdeckung des vorigen Jahrhunderts, ist doch bisher in Bezug auf ihr chemisches Verhalten weniger sorgfältig geprüft worden, als manche andere später aufgefundene Substanz, woran nicht sowohl ihre Seltenheit schuld seyn mag, als vielmehr der Umstand, daß sie theils ohne alle practische Bedeutung ist, theils auch dem theoretischen Chemiker keinen Gesichtspunkt von allgemeinem Interesse darbietet. Namentlich läßt sich von den künstlichen Beryllerdesalzen bei der auffallenden Schwierigkeit, sie krystallisirt zu erhalten, kein Gewinn für die Lehre der Isomorphie hoffen, und auch von krystallisirten Mineralien war bis zur Auffindung der Beryllerde im Chrysoberyll, Helvin und Phenakit nur ein einziges bekannt, welches diese Erde enthält, dasjenige nämlich, von dem sie ihren Namen erhalten hat. Da aber jeder chemische Stoff bei genauerer Untersuchung doch einiges wissenschaftliche Interesse in Anspruch nimmt, so sind vielleicht die im Folgenden beschriebenen Versuche ¹⁾, welche die Beryllerde zum Gegenstande haben, nicht ganz werthlos.

Das Hydrat, welches aus den Auflösungen der Beryllerde in Säuren durch Ammoniak gefällt wird, ist dem Thonerdehydrat zum Verwechseln ähnlich, und wenigstens eben so voluminös als dieses. Beim Trocknen zerfällt es zu einem staubigen Pulver von blendend weißer Farbe und verliert durch Glühen sein Wasser, ohne zu verglimmen. Der Gehalt an letzterem ist sehr beträchtlich; es verloren 0,297 Grm. Hydrat, frei von Ammoniak und bei 100° C. getrocknet, 0,146 Grm. oder 49,5 Proc. Wasser, in einem zweiten Versuche 0,311 Grm.

1) Sie wurden bereits im November vorigen Jahres angestellt. P.

Hydrat 0,151 Grm. oder 48,5 Proc. Wasser. Der erste Versuch wurde durch Verstäuben einer geringen aber sichtbaren Menge Beryllerde etwas ungenau; der zweite stimmt mit dem Verhältniß von 8 Atomen Wasser auf ein Atom Beryllerde, welches 48,3 Proc. Wasser erfordern würde. Ein Hydrat, welches 9 At. Wasser, eine allerdings wahrscheinlichere Zahl, enthielte, würde 51,3 Proc. davon haben.

Das kohlen saure Ammoniak ist bekanntlich ein sehr geeignetes Auflösungsmittel des Beryllerdehydrats, und diese Auflösung läßt beim Kochen Beryllerde fallen, indem das Ammoniaksalz entweicht. Gewöhnlich hat man, wie ich glaube, diesen Niederschlag als neutrales Carbonat betrachtet; die chemische Untersuchung gab mir ein anderes Resultat. Wohl ausgewaschen und bei 100° getrocknet zeigte der Niederschlag ganz das Ansehen des Hydrats, und ich hielt es anfangs für wahrscheinlich, daß er nichts Anderes sey, als Hydrat mit einem nicht ausziehbaren Rückhalt von kohlen saurem Ammoniak, da ich gefunden hatte, daß er mit Säuren nur schwach aufbraust und beim Glühen eine große Menge Wasser abgiebt, welches mit Lackmuspapier deutlich auf Ammoniak reagirt. Später sah ich jedoch, daß sich beim Erhitzen eine beträchtliche, durch Kalkwasser leicht nachweisbare Menge Kohlensäure entwickelt, und die quantitative Zerlegung belehrte mich, daß jene einen wesentlichen Bestandtheil der Verbindung ausmacht. Es erlitten 0,285 Grm. beim wiederholten Ausglühen in einem Glaskölbchen, dessen langer Hals mit Chlorcalciumstückchen gefüllt war, einen constanten Gewichtsverlust von 0,0505 Grm., was 17,72 Proc. Kohlensäure beträgt. In einem zweiten ähnlichen Versuche gaben 0,373 Grm. des Niederschlages 0,065 oder 17,43 Proc. Kohlensäure. Durch Glühen im Platintiegel fand ich, daß 0,207 Grm. der sogenannten kohlen sauren Beryllerde einen Rückstand von 0,0985 Grm. oder 47,58 Proc. und ein andermal 0,1885

Grm. einen Rückstand von 0,0895 Grm. oder 47,48 Procent liefen. Im Mittel giebt dies eine Zusammensetzung aus 47,53 Beryllerde, 34,90 Wasser und 17,57 Kohlensäure, d. h. eine Verbindung von basisch kohlensaurer Beryllerde mit Wasser oder von neutraler kohlensaurer Beryllerde mit Beryllerdehydrat, gewissermaßen analog dem Hydrocarbonat der Talkerde. Den angegebenen Verhältnissen scheint die Formel $2\ddot{G}\ddot{C}^3\ddot{H}^6 + 3\ddot{G}\ddot{H}^6$ zu entsprechen, wenn anders der analysirte Körper kein bloßes Gemenge war. Die berechnete Zusammensetzung wäre 48,88 Beryllerde, 34,27 Wasser und 16,85 Kohlensäure. Die einfachere Formel $\ddot{G}^2\ddot{C}^3\ddot{H}^{12}$ erfordert 46,9 Beryllerde, 32,9 Wasser und 20,2 Kohlensäure. Ich muß noch hinzufügen, daß ich das im Hydrocarbonat enthaltene Ammoniak quantitativ zu bestimmen suchte; 0,3095 Grm. Hydrocarbonat, in Salzsäure gelöst, mit alkoholischer Platinchloridlösung und Aether gemischt, gaben nach mehrtägigem Stehen eine höchst geringe Quantität Platinsalmiak, welche kaum $\frac{1}{2}$ Milligramm. Platin zurückliefs. Bemerkenswerth ist endlich die große Porosität des Hydrocarbonats der Beryllerde; nach einer ungefähren Bestimmung nimmt ein Gewichtstheil des lockeren Pulvers den Raum von 7 bis 8 Gewichtstheilen Wasser ein.

Ich komme nun zum Verhalten der Beryllerde gegen Alkalien, welches mir besondere Aufmerksamkeit zu verdienen scheint. Sowohl das Hydrat als das Hydrocarbonat lösen sich leicht in Kalilauge, schon in der Kälte, besonders schnell in der Kochhitze; diese Auflösung trübt sich aber bei fortgesetztem Kochen, vorausgesetzt nämlich, daß man eine nicht ganz gesättigte Kalilösung anwandte; denn in diesem Falle konnte ich auch bei sehr anhaltendem Sieden keine Ausscheidung von Beryllerde bemerken. Ein Zusatz von etwas Wasser bringt alsdann, wenn man zu kochen fortfährt, früher oder später den Niederschlag hervor, und es giebt einen Con-

centrationsgrad, wo die Fällung der Beryllerde durch Kochen plötzlich und beinahe vollständig stattfindet. Bei sehr starker Verdünnung muß die Flüssigkeit längere Zeit kochen, bis der Niederschlag erfolgt, und dieser Umstand, daß zum Gelingen des Versuches eine nicht zu starke, nicht zu schwache Concentration der Aetzlauge erfordert wird, macht es erklärlich, daß man die ganze Erscheinung bisher übersehen hat. Läßt man die Flüssigkeit, aus der sich durch Kochen die Beryllerde abgesondert hat, erkalten, und ist die Menge des Niederschlags nicht gar zu gering, so löst sich nur höchst wenig davon wieder auf; hatten sich aber nur einige Flöckchen von Beryllerde präcipitirt, so verschwinden sie beim Erkalten und kommen beim jedesmaligen Erhitzen wieder zum Vorschein. Um das Verhalten des oft erwähnten Niederschlags näher zu prüfen, stellte ich mir eine größere Quantität davon dar, indem ich einige Grammen sogenannte kohlensaure Beryllerde in Chlorwasserstoffsäure löste und die Auflösung mit einem grossen Ueberschusse von Kalilauge kochte, bis die anfangs klare Flüssigkeit sich in einen dicken Brei verwandelt hatte. Filtrirt und mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen, zeigte sich der Niederschlag frei von Kali und war nun nicht mehr unlöslich in kalter Aetzlauge, sondern eben so leichtlöslich als das durch Ammoniak gefällte Beryllerdehydrat. Hieraus läßt sich schliessen, daß die paradoxe Fällung der Beryllerde durch eine in der Kochhitze sich erzeugende schwerlösliche Verbindung von Beryllerde und Kali bewirkt wird, und daß diese Verbindung nur in kalihaltiger Flüssigkeit zu bestehen vermag, in reinem Wasser aber das Kali verliert und zu Beryllerde wird. Aus der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit wurde durch Salmiakauflösung eine geringe Quantität Beryllerde gefällt, die nur wenige Procen-te von der Gesamtmenge der angewandten Erde betragen mochte.

Es leuchtet ein, daß die Berücksichtigung des Erörterten bei Mineralanalysen von Nutzen seyn kann, indem eine Base, die sich in kohlensaurem Ammoniak und nicht in Kali auflöst, leicht für Zirconerde, Yttererde oder Thorerde zu halten ist. Beachtenswerth scheint mir die Analogie, welche die Beryllerde mit dem Chromoxyd zeigt, in sofern letzteres ebenfalls aus seiner Auflösung in Kali durch Kochhitze gefällt wird, und in sofern das sogenannte kohlensaure Chromoxyd auch eine Verbindung von neutralem Carbonat mit Hydrat ist. Sollte hierin eine Andeutung liegen, daß die Beryllerde in der That die dem Chromoxyd entsprechende Zusammensetzung G besitzt, die ihr, nach Berzelius's Vorschlag, von den meisten Chemikern zugeschrieben wird, und auch den chemischen Formeln in diesem Aufsätze zu Grunde liegt?

Vom Beryllerdehydrat ist die geglähte, also wasserfreie Beryllerde sehr verschieden in ihrem Verhalten zu Alkalien. Sie löst sich weder in kalter noch in kochender Aetzkalklauge; eben so unlöslich fand ich sie in einer kochenden concentrirten Auflösung von kohlensaurem Natron. Eine concentrirte Auflösung von kohlensaurem Ammoniak im verschlossenen Gefäße mit etwas geglähter Beryllerde, und zwar unter häufigem Umschütteln, 4 Monate lang zusammengelassen, nahm nur sehr wenig davon auf. Mit kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen, entwickelt die Beryllerde Kohlensäure, doch eine so geringe Menge, daß ihre genaue Bestimmung schwierig ist, zumal da man nur mit kleinen Quantitäten Beryllerde operiren kann. Ich habe zwei quantitative Versuche angestellt. Im ersten schmolz ich über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge 3,198 Grm. kohlensaures Natron mit 0,2405 Grm. Beryllerde; das Gemenge zeigte nach 1½ stündigem Glühen einen constanten Gewichtsverlust von 0,021 Grm. Im zweiten Versuche wurden 3,948 Grm. kohlensaures Natron mit

0,320 Grm. Beryllerde geschmolzen, und das Gemenge wog nach $1\frac{1}{2}$ stündigem Glühen 4,2375 Grm., hatte also 0,0305 Grm. verloren. Das Sauerstoffverhältniß zwischen der Beryllerde und der durch sie verjagten Kohlensäure ist im ersten Versuche $= 0,0749 : 0,0152$ oder $4,93 : 1$, im zweiten wie $0,0997 : 0,0221$ oder $4,52 : 1$. Als richtiges Verhältniß kann man wohl $4,5 : 1$ annehmen, was einer Verbindung von 3 At. Beryllerde mit 1 At. Natron entspricht. Durch Wasser zerlegt sich das Natronglycinat, indem sich der größte Theil der Beryllerde unlöslich absondert. Die im zweiten Versuch durch Schmelzung erhaltene Masse hinterließ nach völligem Auswaschen mit kochendem Wasser 0,2495 Grm. Beryllerde, also gerade um $\frac{2}{3}$ weniger als die angewandte Menge. Da nun im geschmolzenen Glycinat das Sauerstoffverhältniß wie $1 : 9$ ist, so beträgt es in dem durch Wasser aufgelösten Glycinat $1 : 2$, übereinstimmend mit einer Verbindung von 2 At. Beryllerde mit 3 At. Natron. Durch die Kohlensäure der Luft wird allmählig Beryllerde aus der aufgelösten Natronverbindung gefällt.

In Säuren ist die Beryllerde auch nach dem Glühen vollständig, obwohl nicht sehr leicht löslich. Sehr auffallend ist die große Porosität derselben, wenn sie aus dem Hydrat oder Hydrocarbonat durch Glühen erhalten wurde. 1 Gewichtstheil des lockeren aber durch Schütteln etwas zusammengedrängten Pulvers nimmt den Raum von ungefähr 6 Gewichtstheilen Wasser ein; so nach ist das scheinbare specifische Gewicht der Beryllerde etwa 18 Mal kleiner als das wirkliche, das man $= 3$ gefunden hat, oder mit andern Worten: in 18 Kubikzollen Beryllerdepulver sind nicht weniger als 17 Kubikzoll Luft eingeschlossen. In dem Zustande, wie sie sich aus der Verbindung mit Natron durch Wasser abscheidet, ist die Beryllerde merklich dichter, scheint sich auch dann in Säuren vorzüglich schwer aufzulösen.

XVI. Ueber den bei Hamm in Westphalen gefundenen Strontianit.

1) Notiz vom Oberlehrer Dr. Haedenkamp.

Im Januar dieses Jahres wurde mir ein Mineral gebracht, welches ich als Strontianit erkannte. Da dieser Fundort des Minerals gewiss merkwürdig ist, so glaube ich, es sey von Interesse das Vorkommen desselben kurz anzugeben. So viel ich bis jetzt habe beobachten können, ist das Vorkommen des Strontianits gangartig, und zwar im Kalk zur Kreideformation gehörend, welche hier mit der Lippe am rechten Ufer parallel laufende, unbedeutende, 80' bis 100' hohe Hügelreihen bildet. Der Gang, den ich habe beobachten können, geht zu Tage aus, steht senkrecht, und streicht von Norden nach Süden mit einer Mächtigkeit von ungefähr $\frac{1}{2}$ Fufs. Die Ausdehnung nach Länge und Tiefe kann ich bis jetzt nicht näher angeben, da er blofs durch einen Abzugsgraben, der zu den in der Nähe liegenden Kalksteinbrüchen führt, aufgeschlossen ist. Ausserdem wird das Mineral in der Nähe des Ganges auf nicht urbar gemachtem Boden unmittelbar unter der Oberfläche in mehr einzelnen über einander liegenden Stücken gefunden; solche Massen werden fast immer durch an der Oberfläche liegende Kalkstein-Trümmer angedeutet. Ob dies Anfänge eines Ganges sind, kann ich noch nicht entscheiden. Am beobachteten Gange liegen die Strontianitmassen wie die Steine in der Mauer in Stücken, die nicht selten 20 bis 30 Pfund wiegen, über einander; an der Oberfläche sind die Massen rein, und nur in der Tiefe ist Kalkspath damit verwachsen, dessen Krystalle das erste stumpfere Rhomboëder mit den Säulenflächen erster Ordnung und

eine ungleichschenklige Pyramide mit Endkantenwinkel von ungefähr 105° und 144° sind. Deutliche Krystalle sind in den strahligstängligen, weissen, stark glänzenden Massen des Strontianits nicht selten, und finden sich an den Wandungen der kleinen Drusenräume sehr klein, nadelförmig, oft durchsichtig, mit stark glänzenden Flächen. An den Krystallen lassen sich die rhombischen Säulen mit geraden Abstumpfungen der Seitenkanten und spitze Octaëder deutlich erkennen. Der bemerkte Gang ist jetzt ziemlich von Sammelstücken ausgebeutet, namentlich von Apothekern, die nah und fern dieses Mineral zu Hunderten von Pfunden haben weggeholt lassen.

Hamm, den 8. April 1840.

2) Zusatz vom Prof. G. Rose.

Hr. Dr. Haedenkamp hatte die Güte mir einige Stücke dieses interessanten Vorkommens mitzutheilen, wodurch ich im Stande bin der obigen Notiz noch einige Bemerkungen hinzuzufügen.

Die beiden mir übersandten Stücke bilden ein Aggregat von grofskörnigen Zusammensetzungsstücken von 2 bis 3 Zoll Durchmesser, welche aus dünnstänglichen, büschelförmig zusammengehäuften Individuen bestehen. Sie sind weifs, nur an den Kanten durchscheinend. Kalkspath findet sich an dem einen Stücke in geringer Menge beigemengt.

In Chlorwasserstoffsäure löst sich dieser Strontianit vollkommen auf, und die neutrale Auflösung giebt weder mit Kieselflufssäure noch mit Kaliumeisencyanür ¹⁾ einen Niederschlag woraus sich ergibt, dafs dieser Strontian weder kohlen saure Baryterde noch kohlen saure Kalkerde beigemischt enthält. Dasselbe ist, wie ich mich durch Versuche überzeugete, auch mit dem Strontianite von Strontian in Schottland der Fall, wiewohl auch hier ne-

1) Vergl. diese Annalen, Bd. XXXIV S. 446.

ben demselben Kalkspath vorkommt. Die kohlensaure Kalkerde hat sich also an beiden Orten als Kalkspath ausgeschieden, ohne sich mit dem Strontianite chemisch zu verbinden, obgleich sie doch fähig ist, wenn sie als Arragonit krystallisirt, die Form des Strontianits anzunehmen, ein Umstand der beweist, dafs wenn die kohlensaure Strontianerde überhaupt im Stande ist, die Form des Kalkspaths anzunehmen, was doch der Analogie nach zu vermuthen ist, die Verhältnisse noch sehr verschieden seyn müssen, unter welchen diese beiden kohlensauen Erden ihre verschiedenen Formen annehmen.

Aufser Strontian in Schottland ist mir kein Ort bekannt, wo der Strontianit in so grofsen Massen vorgekommen ist; denn die übrigen bekannten Fundörter: Bräunsdorf in Sachsen, Leogang im Salzburgschen, Clausenthal im Harz, haben ihn nur in geringer Menge geliefert, daher die Entdeckung des Strontianits bei Hamm, wo er nach dem Obigen in solcher Menge vorkommt, interessant, und vielleicht auch in technischer Hinsicht nicht unwichtig ist.

3) Auszug aus einem Briefe des Hrn. Prof. Becks an Hrn. Geh. Rath v. Olfers.

Münster, den 28. Mai 1840.

Ew. versprach ich in meinem letzten Briefe mit dem Nächsten einige Nachrichten über den kohlensauren Strontian geben zu wollen, den man seit einigen Monaten in hiesiger Gegend gefunden hat. Zugleich füge ich einige Proben bei. Das Mineral ist diesen Winter durch Steinbrucharbeiten auf den Herrnsteinberge, der vorletzten Höhe, welche man auf dem Wege von Münster nach Hamm, etwa $1\frac{1}{2}$ Stunde von dieser Stadt passirt, entdeckt worden. Von da habe ich es bis nach Ascheberg noch an drei Stellen gefunden. Allenthalben bildet es Gänge mit westlichem Streichen und starkem Fallen von 1 Zoll bis 2 Fufs Mächtigkeit, welche das bei uns aus-

schliesslich herrschende Kreidegebirge durchschneiden. Beibrechende Fossilien sind Letten, als Besteg, Kalkspath und Schwefelkies. Der Strontian bildet meist krystallinische Partien mit ausgezeichnet stänglich-strahligem Gefüge von schneeweißer Farbe; seltener zeigt sich ein Stich in's Graue und in's Röthliche. Krystalle, welche in sparsamen Drusenräumen vorkommen, sind stets klein und nadelförmig, gewöhnlich zu Büscheln gruppirt, bald matt, bald durchsichtig und glasglänzend.

Die Analyse giebt in 100 Theilen:

94,700 kohlensauern Strontian

5,220 kohlensauern Kalk ¹⁾

Eisen eine Spur

0,080 Verlust an Wasser durch schwaches Glühen.

In dem nächsten Hefte von Karsten's und Dechen's Archiv für Miner. und Geogn. etc. werde ich den Gegenstand ausführlich abhandeln.

XVII. *Notizen.*

1) *Schnee auf der Insel Bourbon* (unter 20° bis 21° S. Br.). Am Morgen des 3. Juli (1838?) zeigten die Gipfel der Berggruppe von *Salazes*, namentlich des etwa 3400 Meter hohen *Piton des Neiges* die unerhörte Erscheinung einer Bedeckung mit Schnee, in dem Grade, dass der Bory, der Hauptkrater des letzteren Berges, bis zum Rande damit ausgefüllt war. Der Name dieses Berges deutet indess wohl darauf, dass er schon früher zuweilen mit Schnee bedeckt gewesen seyn müsse. (*Compt. rend. T. IX p. 735.*)

2) Hr. Capocci, Director der Sternwarte zu Neapel, hat beobachtet, dass nach der Eruption des Vesuvius am 1. Jan. 1839 die Ablenkung der Nadel seines Gambey'schen Declinatoriums plötzlich um wenigstens einen halben Grad zunahm. (*Ibid. p. 374.*)

1) Wohl mechanisch beigemengt?